

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Ueber das galvanische Leitungsvermögen
von einigen leichtschmelzbaren Metalllegirungen;
von Carl Ludwig Weber.*

(Aus dem phys. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1—3.)

Nachdem die Untersuchung der galvanischen Leitungsfähigkeit von Electrolyten schon lange als ein werthvolles Mittel bekannt ist, um über die chemische Constitution derselben Aufschluss zu erhalten, hat man in der neueren Zeit häufig dieselbe Methode benutzt, um die Structurverhältnisse fester Körper zu untersuchen, und die Veränderungen, welche diese unter verschiedenen Einflüssen erfahren, zu verfolgen.

Eines der merkwürdigsten Beispiele von molecularen Structuränderungen haben wir in den Erscheinungen, welche die bekannten leichtschmelzbaren Legirungen von Blei, Cadmium, Wismuth und Zinn beim Erwärmen und Abkühlen zeigen, und es dürfte eine Untersuchung dieser Veränderungen nach der bezeichneten Methode deswegen von besonderem Interesse sein, weil gerade für diese Legirungen ausführliche Messungen über die Variation des Volumens und der specifischen Wärme vorliegen.¹⁾

Ich gebe im Nachfolgenden die Resultate einiger Versuche, die ich in dieser Richtung an dem Rose'schen, Wood'schen und Lipowitz'schen Metalllegirungen angestellt habe. Die Legirungen wurden aus ihren Bestandtheilen in den von Spring und E. Wiedemann benutzten Mengen-

1) Hermann, Pogg. Ann. 9. p. 557. 1827; Rudberg, Pogg. Ann. 18. p. 240. 1830; Person, Pogg. Ann. 73. p. 472. 1847; Kopp, Lieb. Ann. 93. p. 129. 1855; Spring, Bull. Brux. 39. p. 548. 1875; E. Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 827. 1878.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

verhältnissen¹⁾ zusammengeschmolzen, und zwar geschah dies, um eine mögliche Oxydation der Metalle zu vermeiden, unter einem Strom von reinem Wasserstoffgase. Nachdem die Legirungen hierauf noch einigemal umgeschmolzen waren, wurde bei verschiedenen Temperaturen ihr Widerstand bestimmt. Zu diesem Zwecke dienten U-förmige Capillarröhren, an deren beide Enden Erweiterungen angeschmolzen waren, behufs Aufnahme der Electroden. Diese U-Rohre wurden in einem Glycerinbad erwärmt. Zur Widerstandsmessung diente eine Thomson'sche Brückencombination. Die Capacität der Glasröhren war vorher ermittelt worden, indem man den Widerstand bestimmte, den sie mit reinem Quecksilber gefüllt darboten.

Mit jeder der drei Metalllegirungen wurden mehrere Versuchsreihen angestellt; dabei zeigte sich, dass dieselben ausser den bei bestimmten Temperaturen eintretenden grösseren Aenderungen im Widerstand, welche verhältnissmässig rasch verliefen und nach kurzer Zeit zu einem gewissen Abschluss gelangten, noch einer zweiten Aenderung unterworfen sind. Diese letztere macht sich bemerkbar, wenn man die Legirungen bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage ruhig stehen lässt, und betrug bei meinen Versuchen bis zu 3 Proc. des Gesamtwiderstandes. Sie bewirkt, dass die absoluten Werthe des Leitungsvermögens um diesen Betrag schwanken, sodass eine Combination der verschiedenen Versuchsreihen behufs Bildung von Mittelwerthen nicht thunlich erscheint. Es beziehen sich daher die folgenden Tabellen jedesmal auf einen bestimmten Versuch. Der Gang des Widerstandes war jedoch bei den verschiedenen Versuchsreihen und auch bei verschiedenen Präparaten derselben Legirung stets der nämliche.

Die folgenden Tabellen enthalten neben der Temperatur den entsprechenden Widerstand, wie er sich ergibt, wenn man den direct gemessenen Widerstand dividirt durch den

1) Rose's Metall. 48,90 Theile Bi, 23,55 St., 27,54 Pb.

Lipowitz's Metall. (Bi = 49,98; Sn = 12,76; Pb = 26,88; Cd = 10,36).

Wood's Metalllegir. (Bi = 55,74; Sn = 13,73; Pb = 13,73; Cd = 16,80).

des mit reinem Quecksilber gefüllten Glasrohrs gemessen bei 0° C.

Tabelle I. (Fig. 1.)

Specifischer Widerstand des Rose'schen Metalls.

Beim Abkühlen						Beim Erwärmen	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
129,8	0,981	91,0	0,810	31,1	0,725	10,0	0,698
122,5	0,975	85,0	0,775	28,0	0,723	20,0	0,712
117,5	0,971	78,2	0,769	22,7	0,713	35,9	0,732
109,8	0,966	71,7	0,765	16,7	0,709	42,7	0,742
104,1	0,960	64,7	0,759	7,4	0,695	48,4	0,749
97,2	0,958	61,1	0,756	0,0	0,685	59,0	0,750
95,2	0,955	50,2	0,747			69,2	0,772
93,5	0,937	42,8	0,739			85,7	0,804
93,0	0,923	38,0	0,735			89,9	0,809
92,6	0,912	33,7	0,726			93,5	0,828

Tabelle II. (Fig. 2.)

Specifischer Widerstand des Lipowitz'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen.	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
124,1	1,049	66,0	0,661	-4,0	0,552
111,0	1,038	61,2	0,658	0,0	0,558
108,7	1,034	57,1	0,653	7,8	0,567
93,8	1,030	53,1	0,649	10,1	0,570
88,0	1,027	50,5	0,645	23,2	0,586
87,2	1,025	45,0	0,640	33,0	0,600
83,5	1,025	38,0	0,634	39,7	0,610
75,9	1,021	33,8	0,625	44,0	0,616
71,7	1,020	26,8	0,613	50,8	0,626
69,0	1,013	24,0	0,596	56,0	0,634
69,0	0,994	23,0	0,590	60,0	0,640
68,2	0,972	22,0	0,588	66,0	0,649
68,0	0,794	15,0	0,578	72,2	0,670
67,0	0,702	13,1	0,576	72,8	0,679
66,5	0,662	-4,0	0,552	73,5	0,697

Tabelle III. (Fig. 3.)

Specifischer Widerstand des Wood'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen			
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t'</i>	<i>s</i>
122,8	1,173	49,0	0,622	0,0	0,550	73,0	0,680
96,8	1,137	41,8	0,615	24,0	0,577	74,5	0,929
89,0	1,113	33,0	0,600	34,2	0,588	75,0	0,943
85,0	1,080	17,8	0,578	45,7	0,605	75,5	0,948
77,4	1,010	9,8	0,559	50,3	0,613	76,4	0,977
74,7	0,992	0,0	0,550	57,1	0,621	77,4	0,996
69,8	0,944			63,0	0,638	78,5	1,012
65,2	0,706			67,3	0,640	86,2	1,087
65,0	0,646			68,7	0,642	88,0	1,094
57,7	0,639			70,2	0,649	96,5	1,122
52,2	0,628			71,4	0,666	98,5	1,133

Auf Grund dieser Tabellen sind die Curven der Figurentafel gezeichnet. Man ersieht aus denselben, wie die drei untersuchten Legirungen in flüssigem Zustande ihren Widerstand mit abnehmender Temperatur nur sehr wenig verringern.

Der Temperaturcoëfficient beträgt z. B. für das Rose'sche Metall in geschmolzenem Zustande 0,0007; für das Lipowitz'sche 0,0005. Beim Erstarren zeigt sich eine plötzliche starke Abnahme des Widerstandes gerade so, wie dies auch bei den meisten reinen Metallen der Fall ist. Der Betrag dieser Verminderung ist jedoch bei allen drei untersuchten Legirungen bedeutend kleiner, als dort; er beläuft sich beim Rose'schen Metall auf 20 Proc., beim Lipowitz'schen auf 54 Proc. desjenigen Widerstandes, den die festen Metalle beim Schmelzpunkt zeigen. Beim reinen Zinn dagegen, welches von Siemens untersucht wurde, beträgt dieser Sprung über 100, beim Quecksilber sogar 400 Proc.

Kühlt man die fest gewordenen Legirungen weiter ab, so erhält man wieder eine regelmässige Verminderung des Widerstandes; aber in der Nähe von 20–30° tritt ein zweiter Sprung ein, weit kleiner zwar, als der vorige, aber immer noch deutlich bemerkbar, zumal beim Lipowitz'schen und Wood'schen Metall.

Vergleicht man die Curven des Widerstandes mit denen des Volumens, wie sie z. B. in der Arbeit von Spring ausführ-

lich angegeben sind, so fällt zunächst auf, dass eine Parallelität im Gange der beiden Erscheinungen durchaus nicht stattfindet; die Curven des Widerstandes zeigen einen viel einfacheren und glatteren Verlauf, als die des Volumens. Während das Volumen mehrere Maxima und Minima zeigt, namentlich beim Rose'schen Metall, ergibt sich für den Widerstand eine fortwährende Abnahme mit fallender Temperatur. Die Volumenänderungen sind am grössten und am deutlichsten ausgeprägt beim Rose'schen Metall; die Widerstandsänderungen sind gerade bei diesem weniger hervortretend, dagegen beträchtlich und scharf markirt bei der Lipowitz'schen und Wood'schen Legirung.

Es wird dadurch die Annahme ausgeschlossen, dass die Widerstandsänderungen eine blosse Folge der Volumenänderungen seien; wir haben es vielmehr mit Variationen des wirklichen specifischen Leitungsvermögens zu thun, welche ebenso wie die Aenderungen des Volumens eine Folge einer dritten Ursache sind, nämlich einer molecularen Umlagerung.

Wesentlich verschieden gestaltet sich das Verhalten beim Erwärmen von dem beim Abkühlen. Nicht nur, dass der sogenannte eigentliche Schmelzpunkt, resp. der denselben charakterisirende Sprung im Widerstand beim Abkühlen regelmässig bei einer tieferen Temperatur eintritt, als beim Erwärmen, sondern auch das Verhalten beim zweiten Schmelzpunkt differirt in beiden Fällen. Diese zweite, bei einer Temperatur von 20 bis 30° eintretende kleinere Unstetigkeit im Widerstande, welche man beim Abkühlen regelmässig beobachtet, kommt in den beim Erwärmen angestellten Versuchen gar nicht zum Ausdruck, sodass sich der Widerstand ganz regelmässig von 0° bis zum eigentlichen Schmelzpunkt erhöht. Die erste der beiden Thatsachen, die Verzögerung des eigentlichen Schmelzpunktes, hat E. Wiedemann schon besprochen und auf die Analogie mit Uebersättigungserscheinungen zurückgeführt; die zweite Erscheinung wurde von ihm blos bei sehr raschem Erhitzen beobachtet; ich erhielt dieselbe regelmässig, selbst dann, wenn ich die Legirungen absichtlich längere Zeit auf der betreffenden Temperatur erhielt.

Das Wood'sche Metall zeigt noch eine besondere Eigenthümlichkeit in der Nähe des eigentlichen Schmelzpunktes. Bevor man nämlich beim langsamen Abkühlen des flüssigen Metalls an den eigentlichen Schmelzpunkt gelangt, geht die Curve des galvanischen Widerstandes aus der dem flüssigen Metall eigenthümlichen nur wenig geneigten Linie in einen stärker abfallenden, aber ganz geradlinigen Theil über, welcher sich auf ein Temperaturintervall von $15-20^{\circ}$ erstreckt, bis dann bei ungefähr 70° der eigentliche Schmelzpunkt und damit eine plötzliche sprungweise Verminderung eintritt. Es scheint sich hier zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand noch ein mittlerer Zustand einzustellen, welcher stabil bleibt, so lange die Temperatur constant erhalten wird und sich durch einen genau bestimmbaren Temperaturcoefficienten charakterisirt. In der angeführten Versuchsreihe sind fünf Messungen während dieses Zustandes gemacht, und es ist dieser Theil der Curve bei allen mit Wood'schem Metall angestellten Versuchen in der gleichen Weise aufgetreten. Auch beim Erwärmen ist der Einfluss dieses Uebergangszustandes deutlich erkennbar, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, wie in der Curve des Abkühlens. Wenn wir die Erklärung als richtig ansehen, welche E. Wiedeman von den Vorgängen in diesen Legirungen gegeben hat, so müssen wir annehmen, dass bei der Temperatur 69° , welche gewöhnlich als der eigentliche Schmelzpunkt des Wood'schen Metalles angesehen wird, doch blos ein Theil desselben zunächst schmilzt, in welchem sich dann erst allmählich der übrigbleibende Rest in dem gleichen Maasse auflöst, in welchem die Temperatur steigt, sodass wir die Legirung erst von der Temperatur 90° an als eine vollständig homogene Flüssigkeit ansehen dürfen.

Es scheint, dass dieser Auflösungsvorgang ohne Einfluss auf das specifische Volumen bleibt, und dass auch die dabei ins Spiel tretenden Wärmetönungen ihrem Betrage nach zu klein sind, um sich in den von Spring mitgetheilten Curven der Abkühlungszeiten auszusprechen.

München, November 1885.

II. Ueber das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen; von Emil Klein.

(Auszug aus der Würzburger Dissertation gleichen Namens.)

(Hierzu Taf. II Fig. 4–5.)

I. Einleitung.

Während über das electrische Leitungsvermögen der Lösungen von Säuren und einfachen Salzen eine grosse Reihe von exacten Untersuchungen vorliegt, ist dagegen die Literatur über die Leitungsfähigkeit von Gemischen und Doppelsalzen noch immer sehr lückenhaft. Der Grund davon mag sowohl darin liegen, dass ja erst seit ungefähr zehn Jahren das Studium dieses Gegenstandes intensiv und methodisch betrieben wurde, als auch besonders darin, dass es unumgänglich nothwendig war, erst das Verhalten der einfachen Salze von der verschiedensten chemischen Zusammensetzung genau kennen zu lernen, ehe man mit Nutzen an das Studium complicirterer Verhältnisse, wie sie Gemische und Doppelsalze bieten, herangehen konnte.

So wird es wohl gekommen sein, dass bis jezt nur vereinzelte Angaben in der Literatur zu finden sind. Dahin gehören die Versuche von Paalzow¹⁾ und Bouchotte²⁾ über die Mischungen von ZnSO_4 und CuSO_4 , von Kohlrausch³⁾ und Svenson⁴⁾ über die Alaune, von Grotrian⁵⁾ über das Doppelsalz K_2CdJ_4 , von Bender⁶⁾ über die Mischungen von NaCl und KCl , und zuletzt in jüngster Zeit von Arrhenius⁷⁾ ein einziger Versuch, woraus freilich die weitgehendsten theoretischen Folgerungen gezogen wurden.

In vorliegender Arbeit nun, die auf Anregung des

1) Paalzow, Pogg. Ann. 136. p. 494. 1869.

2) Bouchotte, Compt. rend. 62. p. 955. 1864.

3) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 1879.

4) Svenson, Beibl. 2. p. 46. 1878.

5) Grotrian, Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

6) Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

7) Arrhenius, Bihang till k. Svenska. Vet. Akad. Handl. 8. Nr. 13. 1884. Beibl. 9. p. 437.

Hrn. Prof. Dr. Kohlrausch unternommen wurde, soll das Leitungsvermögen von einigen noch nicht behandelten Doppelsalzen untersucht werden, um vom Standpunkte der electrischen Leitungsfähigkeit aus einen Schluss auf die Dissoziationsverhältnisse dieser gelösten Salze zu ziehen.

Diese Verhältnisse, die schon oft auf anderen Wegen untersucht worden sind, von diesem neuen Gesichtspunkte aus zu beleuchten, dürfte gewiss in theoretischer Hinsicht Interesse bieten. Es soll nun das Leitungsvermögen der Doppelsalze verglichen werden mit dem ihrer beiden Componenten; ferner in gleicher Weise das Leitungsvermögen von Gemischen, die aufeinander chemisch nicht einwirken, mit dem der einzelnen Salze.

Die Arbeit zerfällt daher naturgemäss in zwei Theile, das electrische Leitungsvermögen von Gemischen und das von Doppelsalzen.

Die Ansichten der meisten Forscher stimmen so ziemlich darin überein, dass die Doppelsalze in Lösung dissociirt seien. Doch sind die Beweise sämmtlich nicht der Art, dass dies als unumstössliche Thatsache feststehe, sondern nur als wohlbegründete Vermuthung. Zu quantitativen Messungen sind sie aber gar nicht geeignet.

So findet z. B. Kremers¹⁾, dass beim Vermischen verschiedener wässriger Lösungen immer eine Volumenänderung, und zwar meistens Contraction stattfindet. Diese Contraction ist dann ein Minimum, wenn in beiden Lösungen gleichviel Atome vorhanden sind, und sich die Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen. Mischt man äquivalente Mengen von Salzen, die sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, so haben die beiden ursprünglichen Volumina der Lösungen vor dem Mischen fast genau dasselbe Volumen, wie nachher. Daraus zieht dann Kremers den Schluss, dass die Verbindung der einzelnen Salze zu dem Doppelsalz nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, und dass umgekehrt das Doppelsalz durch Wasser zersetzt wird.

1) Kremers, Pogg. Ann. 98. p. 58. 1856.

Zu ähnlichen Resultaten gelangen Favre und Valson¹⁾ in ihren Untersuchungen über die „Wärmeentwicklung und Volumenänderung von Salzen in Wasser.“ Sie finden, dass die Gesamtwärmeentwicklung beim Auflösen zweier zusammen krystallisirender Salze gleich ist der Summe der Wärmeentwickelungen der einzelnen Salze. Die Doppelsalze aber binden eine viel grössere Wärme als die Summe der durch die beiden einzelnen Salze gebundenen Wärme. So z. B. bindet $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ um 5588 Cal. mehr als das Gemisch $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Allein ob eine vollständige Dissociation stattgefunden hat, lässt sich durchaus nicht behaupten, indem die Wärmemenge ebenso zu Verwandlung des Krystallwassers in Lösungswasser, wie zur „theilweisen“ Dissociation verbraucht worden sein kann.

F. M. Raoult²⁾ zeigt, dass die Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Doppelsalze erleidet, merklich gleich ist der Summe der Erniedrigungen, bewirkt durch die einzelnen Salze.

Rüdorff³⁾ liefert in seiner Arbeit „Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen“, den Nachweis, dass bei der concentrirteren Lösung eines Doppelsalzes z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ oder $\text{ClNH}_4 + \text{CuCl}_2$ das eine Salz verdrängt wird, wenn man von dem anderen zusetzt. Er glaubt daher, dass in der Lösung keine Doppelsalze vorhanden sind. Allein alle diese Erscheinungen beweisen nicht eine totale Zersetzung der Doppelsalze, sondern können durch eine partielle Dissociation wohl ebenso gut erklärt werden.

Dementsprechend hat auch Ingenhoes⁴⁾, der mittelst des Graham'schen Dialysators über diese Frage Untersuchungen angestellt hat, bei verdünnten Lösungen die Zersetzung, bei concentrirteren aber Doppelsalzbildung constatirt.

1) Favre u. Valson, *Compt. rend.* 77. p. 577. 1873.

2) F. M. Raoult, *Compt. rend.* 99. p. 914–915. 1884.

3) Rüdorff, *Pogg. Ann.* 148. p. 556. 1873.

4) Ingenhoes, *Chem. Ber.* 12. p. 1678–84. 1879. *Beibl.* 4. p. 231.

Ebenso gibt Hittorf¹⁾ viele Beispiele von Doppelsalzen und beweist deren immer mehr fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze, wenn das Lösungswasser vermehrt wird. So besonders das $J_2Cd + 2KJ$.

Aus allen diesen Ausführungen geht hervor, dass im allgemeinen eine Dissociation der Doppelsalze in Lösung immer eintritt, und dass man sich nur zwischen partieller oder totaler Zersetzung zu entscheiden hat. Und zur Untersuchung dieser Frage dürfte die Kenntniss des electrischen Leitungsvermögens dienlicher sein, als die vorher angegebenen Gesichtspunkte.

2. Widerstandsbestimmung und Lösungen.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die Kirchhoff-Wheatstone'sche Brücke angewandt in der von Kohlrausch ausgeführten Form der Brückenwalze mit Wechselströmen. Statt des Dynamometers diente ein Telephon, als Stromerzeuger ein Inductionsapparat. Brückendraht, Vergleichswiderstände, Thermometer wurden vorher calibriert, resp. corrigirt. Alle Vorsichtsmaassregeln, die bei diesen Messungen gebräuchlich sind, wurden natürlich ebenfalls angewendet. Die Lösungen wurden je nach ihrer Natur in offenen oder geschlossenen Gefässen untersucht, deren Capacität durch gesättigte Chlornatriumlösung bestimmt wurde. Die Fehlergrenzen der Widerstandsmessung dürften, alle ungünstigen Umstände summirt, zwischen 0,3 bis 0,5 Proc. schwanken.

Die Salze, die zu den einzelnen Lösungen verwendet wurden, waren sämmtlich in bester Qualität aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Sie wurden auf ihre chemische Reinheit geprüft und erwiesen sich grösstentheils von den gewöhnlich vorkommenden Unreinigkeiten frei. Das $FeSO_4$ war etwas durch Eisenoxyd, das $MnSO_4$ durch $FeSO_4$ verunreinigt. Doch dürften beide Verunreinigungen keinen nachweisbaren Einfluss auf das

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 525. 1859.

Leitungsvermögen gehabt haben. Für das Eisenoxyd wurde dies noch speciell untersucht.

Zur Untersuchung kamen die Salze MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 , Na_2SO_4 , KCl und NaCl mit ihren Doppelsalzen und Gemischen, sodass von 88 verschiedenen Lösungen die Leitungsfähigkeit bestimmt wurde. Die Lösungen wurden nach der Anzahl der im Liter befindlichen Molecüle und nicht nach den bequemer zu bereitenden Gewichtsprocenten angeordnet, und es wurden immer abgerundete Molecülzahlen zu erreichen gesucht. Denn erst seit der consequenten Durchführung der Anordnung nach Molecülzahlen durch Prof. Kohlrausch ist es gelungen, die mannigfachen und verwickelten Erscheinungen der electrischen Leitungsfähigkeit zu sichten und ihre gemeinsamen Merkmale aufzufinden. Ferner hätte aber auch die Umrechnung und Interpolation auf abgerundete Molecülzahlen zu ziemlichen Rechnungen Veranlassung gegeben. Die schliesslich resultirenden Leitungsfähigkeiten für abgerundete Molecülzahlen wären sicher bis zu 1 Proc. ungenauer ausgefallen, als bei directer Bestimmung.

Es hätte sich daher die Vergleichung der Doppelsalze mit ihren Componenten auf drei verschiedene Interpolationen stützen müssen und so Irrthümer erregen können, die das Resultat leicht merklich beeinflusst hätten.

Unter Molecülzahl verstehen wir, wie Prof. Kohlrausch bei den einfachen Salzen, die Anzahl Gramme von gelöstem Salz in einem Liter Flüssigkeit bei 18°C . dividirt durch das Moleculargewicht des Salzes. Dieses electrochemische Moleculargewicht ist gleich dem bekannten chemischen dividirt durch 1, 2, 3 ..., je nach der Anzahl der gelösten Affinitäten. Etwas anders soll die Molecülzahl für Doppelsalze und Gemische definirt werden aus später darzulegenden Gründen. Es sollen nämlich da die Molecülzahlen nicht auf einen, sondern auf zwei Liter Flüssigkeit bezogen werden. Mischt man also zwei Flüssigkeiten mit den Molecülzahlen m , so soll das entstehende Gemisch auch die Molecülzahl m haben, selbst wenn sich dann je zwei Molecüle zu einem Doppelmolecül vereinigen würden.

Die Molecülzahl wird definirt durch den Ausdruck:

$$m = \frac{p^2}{A} \cdot 1000,$$

wobei p das in einem Gewichtstheile der Lösung enthaltene Gewicht des Electrolyten, s das specifische Gewicht der Lösung bei 18°C. und A das oben definirte electrochemische Moleculargewicht bedeutet.

Wäre nun p eine einfache Function von s , so könnte man auf leichte Weise p oder s berechnen und hätte so die Molecülzahlen auf Gewichtsprocente zurückgeführt. Hat man Tabellen für p und s , so lässt sich dies leicht ausführen. Da man hat $ps = \text{const.}$, so kann man durch Probiren einen Procentgehalt p' mit dazu gehörigem s' finden, der die Gleichung nahezu erfüllt. Indem nun kleine Aenderungen von p proportional denen von s sind, so hat man $(p' + x)(s' + ax) = \text{const.}$, wo $a = ds/dp$ für geringe Veränderungen jedesmal bekannt ist. Hieraus lässt sich x und das gesuchte $p = p' + x$ berechnen.

Auf diese Weise wurde über die Hälfte der Lösungen hergestellt, ihr specifisches Gewicht durch einen Glaskörper aufs Genaueste bestimmt und hiernach noch etwaige kleine Correctionen ausgeführt. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde möglichst die Temperatur von 18°C. eingehalten, widrigenfalls darauf corrigirt. Zu dem Zwecke wurde das specifische Gewicht in der dichtesten Lösung auch bei höherer Temperatur beobachtet und daraus der Ausdehnungscoëfficient auch der verdünnteren Lösungen berechnet.

Die Richtigkeit der so bestimmten Molecülzahlen hängt ganz von der Richtigkeit der specifischen Gewichtstabellen ab. In unserem Falle wurden immer die Tabellen von Gerlach benutzt, die sich durch ihre Exactheit auszeichnen. Auch bei den Eisenvitriollösungen wurden sie angewendet, obwohl hier die Angaben Gerlach's von denen Schiff's ziemlich differiren.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung abgerundeter Molecülzahlen bestand in der Verwendung einer ihrem Volumen bei 18°C. nach genau bestimmten Messflasche.

Dieses Verfahren wurde hauptsächlich bei den Salzen benutzt, die zur Herstellung der Gemische dienten, und bei den Lösungen von Nickelsulfat, für die keine spezifische Gewichtstabelle existirt. Dieses Verfahren ist ebenso einfach, wie genau und, weil direct, dem ersteren bedeutend vorzuziehen. Da unsere Messflasche infolge ihres langen, dünnen Halses sehr genaue Ablesungen gestattete, so diente sie zugleich als Pyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichts, wobei die vierte Decimale höchstens eine bis zwei Einheiten unsicher wird.

Die Gemische selbst wurden hergestellt entweder durch Abwägen gleicher Volumina, deren Gewicht aus der Dichtigkeit berechnet war, oder durch Abmessen mittelst einer geeichten Pipette. Ebenso verhielt es sich mit den Doppelsalzen, wobei von der selbstverständlichen Annahme ausgegangen wurde, dass eine Lösung des Doppelsalzes identisch sei mit der durch Auflösen der beiden einfachen Salze erhaltenen Lösung.

I. Leitungsfähigkeit der einzelnen Salze.

3. Tabellen.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der untersuchten einfachen Salze bei 18 und 26° C. angegeben. Die erste Columnne enthält unter m die Moleculzahl, d. h. die Zahl der aufgelösten electrochemischen Molecüle im Liter. Die zweite unter s_{18} das specifische Gewicht bei 18° C. Die zwei folgenden unter k die Leitungsfähigkeiten und die letzte unter $\Delta k_{22}/k_{18}$ den mittleren Temperaturcoefficienten bei 22° C. ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° C. Derselbe wurde daher nach der Formel:

$$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}} = \frac{k_{26} - k_{18}}{8k_{18}}$$

berechnet.

$\frac{1}{2}$ MgSO₄.

<i>m</i>	<i>s</i> ₁₈	10 ³ <i>k</i> ₁₈	10 ³ <i>k</i> ₂₀	$\frac{\Delta k_{21}}{k_{18}}$
0,5	1,0285	165,0	195,1	0,0229
1	1,0574	270,7	320,7	0,0232
1,5	1,0851	348,5	413,6	0,0234
2	1,1125	408,5	479,8	0,0237
2,5	1,1395	437,8	524,3	0,0247
3,423 = 17,3%	1,187	461,7	—	—
4,108	1,222	452,5	—	—

 $\frac{1}{2}$ MnSO₄.

0,689	1,0456	178,4	209,8	0,0221
1,476	1,0982	294,9	345,5	0,0216
2,034	1,1343	348,8	409,6	0,0216
3,231	1,2108	405,6	477,1	0,0223
4,257	1,2756	398,4	475,3	0,0242
5,321	1,3400	359,0	436,8	0,0265
6,689	1,4187	280,9	347,1	0,0294

 $\frac{1}{2}$ (NH₄)₂SO₄.

0,5	1,0184	354,0	416,1	0,0218
1	1,0360	637,9	744,6	0,0209
1,5	1,0523	881,8	1027,2	0,0206
2	1,0702	1125,1	1306,8	0,0202
2,5	1,0856	1325,6	1535,4	0,0198
3 ¹⁾	1,1031	1527,2	1765,6	0,0195

 $\frac{1}{2}$ FeSO₄.

0,5	1,0344	144,6	169,9	0,0218
1	1,0692	241,6	283,6	0,0218
2	1,1375	365,3	430,5	0,0223
3 ²⁾	1,2018	431,6	511,6	0,0231
3,56	1,2359	440,8	526,3	0,0243

KCl.

0,5	1,0221	480,5	560,0	0,0210
1	1,0452	916,9	1061,6	0,0195
2	1,0889	1748,5	2010,2	0,0188

 $\frac{1}{2}$ Na₂SO₄.

0,5	1,0302	279,5	333,5	0,0241
1	1,0602	476,6	569,0	0,0242
2	1,1179	750,2	900,1	0,0250

NaCl.

0,5	1,0195	379,3	446,2	0,0228
1	1,0392	698,3	821,4	0,0220

 $\frac{1}{2}$ K₂SO₄.

0,5	1,0330	366,5	432,0	0,0219
1	1,0662	672,8	784,8	0,0207

1) bei 40° C. *k* = 2180,5.2) " " " *k* = 651,8.

$\frac{1}{2}$ NiSO₄.

<i>m</i>	<i>k</i> ₁₈	10° 10 ₁₅	10° <i>k</i> ₂₅	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
0,5	1,0379	143,3	169,8	0,0231
1	1,0759	237,5	280,7	0,0227
2	1,1503	360,9	430,5	0,0241
3	1,2219	423,2	507,2	0,0250

4. Discussion.

Von den hier aufgeführten Salzen sind MgSO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, NaCl und KCl früher schon von Kohlrausch¹⁾ ausgedehnt untersucht worden, sodass sie nicht mehr näher besprochen werden sollen. Ihr Leitungsvermögen und ihre Temperaturcoefficienten stimmen im allgemeinen mit den von Kohlrausch gefundenen Resultaten befriedigend überein. Die hier angegebenen Zahlen sind das arithmetische Mittel aus den gefundenen Leitungsfähigkeiten von Lösungen, die zu verschiedenen Zeiten bald durch Wägung, bald durch Messung hergestellt und untersucht wurden. Uebrigens stimmen die Lösungen, die mit der Messflasche hergestellt wurden, besser mit den früher gefundenen Resultaten überein. Es dürfte dies ein Zeichen dafür sein, dass diese Methode der Herstellung der Berechnung aus den specifischen Gewichtstabellen vorzuziehen ist.

Die Lösungen von MgSO₄ wurden in der Nähe des Maximums etwas ausführlicher untersucht, da die bestleitende Lösung dieses Körpers häufig zur Ermittlung der Widerstandscapacität eines Gefässes benutzt wird. Es ergab sich für die bestleitende Lösung von 17,3 Proc. das Leitungsvermögen 461,7, statt des von Kohlrausch aus seinen Beobachtungen zwischen Lösungen von 15 und 25 Proc. interpolirten 456. Zu bemerken ist dabei noch, dass Tollinger²⁾ in seiner „Bestimmung der electrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constantem Strom“ für das Leitungsvermögen von MgSO₄ Lösung 17 Proc. den nahezu gleichen Werth 461 findet.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 148 1879.

2) Tollinger, Wied. Ann. 1. p. 514. 1877.

Das Leitungsvermögen der Sulfate des Eisens, Mangans und Nickels wurde, abgesehen von vereinzelt Fällen, noch nicht in vollständiger Weise untersucht. Der Gang ihres Leitungsvermögens entspricht ganz genau den allgemeinen Gesetzen, die über die Leitungsfähigkeit angestellt worden sind. Ihr graphischer Ausdruck ist eine verzögert ansteigende Curve parabolischer Art, während die Curven der dazu gehörigen Temperaturcoefficienten das umgekehrte Verhalten zeigen und das „verzerrte Spiegelbild“¹⁾ der Curven des Leitungsvermögens bilden.

Diese drei Salze haben schon in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Sie haben fast gleiches Moleculargewicht, dieselbe chemische Constitution, können isomorph mit gleich viel Krystallwasser krystallisiren, wovon ein Molecul Constitutionswasser ist. Sämmtliche Verbindungen des Fe, Mn und Ni haben gleiche Zusammensetzung, ebenso ihre Doppelsalze. Kein Wunder daher, wenn auch ihr electrisches Leitungsvermögen²⁾ nahezu identisch ist. Eisen- und Nickelsulfat, und ohne Zweifel auch das chemisch sich hier eng anschliessende Cobaltsulfat haben fast genau identisches Leitungsvermögen. Die Leitungsfähigkeit des MnSO_4 ist überall etwas, aber nicht viel kleiner. Alle aber gehören zu den ziemlich schlecht leitenden Salzen und bilden mit MgSO_4 , CuSO_4 und ZnSO_4 eine eng zusammengehörige Gruppe.

Dank seiner grossen Löslichkeit hat das MnSO_4 ³⁾ ein Maximum, ebenso wie das MgSO_4 und ZnSO_4 . Die zwei Sulfate des Eisens und Nickels sind zwar nicht so weit löslich, um ein unzweifelhaftes Maximum zu ergeben, doch möchte schon aus dem ganzen Habitus der Curven und aus der Analogie mit den anderen Salzen hervorgehen, dass der

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 196. 1879.

2) Kohlrausch, l. c. p. 187 für die Haloide der Alkalien.

3) Die Lösungen von MnSO_4 wurden deshalb nicht in abgerundeten Moleculzahlen hergestellt, weil man bei der merklichen Gleichheit des Leitungsvermögens mit MgSO_4 und NiSO_4 bei Bildung der Doppelsalze nichts Neues erwarten konnte. Es wurden daher auch keine Doppelsalze hergestellt.

oberen Grenze der Concentration auch ein gleiches Verhalten des Leitungsvermögens entspricht.

Auf die Lösungen von Eisenoxydulsulfat wurde besondere Sorgfalt gelegt, um die Oxydation möglichst zu vermeiden. Die Lösungen wurden daher immer frisch hergestellt und sogleich untersucht. Dann wurden sofort die Gemische gemacht und ebenfalls untersucht. Die Lösungen wurden selbstverständlich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Um nun zu untersuchen, wie gross der Einfluss der Oxydation ist, wurde ein Stöpselglas, gefüllt mit FeSO_4 Lösung von $m = 3$, geöffnet 96 Stunden lang stehen lassen. Zur möglichsten Vermeidung der Verdunstung hatte das Stöpselglas einen engen Hals und stand in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume. Die ursprüngliche Lösung hatte das Leitungsvermögen $k = 431,6$. Nach viertägigem Stehen, nachdem ziemliche Oxydation eingetreten war, zeigte sich $k = 431,0$. Es ist also die Oxydation von keinem bedeutenden Einfluss.

Die Temperatur macht sich bei allen diesen Lösungen bei hoher Concentration sehr geltend, was mit der grossen Zähigkeit dieser dicken Lösungen zusammenhängt, die sich bei höherer Temperatur verliert.¹⁾

5. Formeln für das Leitungsvermögen.

Da FeSO_4 , MnSO_4 und NiSO_4 beinahe gleiches Leitungsvermögen haben, so soll nur für die Lösungen des NiSO_4 eine Formel für das Leitungsvermögen aufgestellt werden. Sie wurde aus den beobachteten Leitungsfähigkeiten mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Dieselbe ist:

$$10^3 k = 339,24 m - 111,0 m^2 + 15,05 m^3.$$

$$\frac{1}{2} \text{NiSO}_4.$$

m	$10^3 k_{15}$ beobachtet	$10^3 k_{15}$ berechnet	beob. — ber.
0,5	143,3	143,8	—0,5
1	237,5	243,3	—5,8
2	360,9	354,5	+6,4
3	423,2	425,1	—1,9

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Man sieht, dass die Zahlen so ziemlich übereinstimmen; aber für die Praxis hat die Formel sicher nicht mehr Werth, als die graphische Darstellung.

II. Leitungsfähigkeit der Gemische.

6. Theoretisches.

Aus den in den vorigen Paragraphen aufgeführten einfachen Salzen wurden nun die Gemische hergestellt, und zwar nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten. Erstens solche Gemische, bei denen eine chemische Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht eintreten kann, und auch eine sonstige chemische Verkettung nicht sehr wahrscheinlich ist. Dies ist der Fall, wenn die beiden Salze gleiche Basen oder gleiche Säuren besitzen, ausgenommen solche Gemische, die Doppelsalze bilden. Diese haben also die Zusammensetzung $AB + AB_1$ oder $AB + A_1B$.

Zweitens solche Gemische, bei denen Umsetzung vor sich gehen kann, das ist bei verschiedenen Basen und Säuren z. B. $AB + A_1B_1$. Hier können sich zwei neue Salze bilden, wie AB_1 und A_1B , oder aber es können nach Berthollet's Annahme sich vier Salze in Lösung befinden. Dies schliesst aber nicht aus, dass zwei Salze besonders bevorzugt und in überwiegender Menge in Lösung vorhanden sind.

Sollen nun die electrischen Leitungsfähigkeiten der Gemische mit denen der einfachen Salze verglichen werden, so muss eine einfache Relation vorliegen, die mit der Theorie der Electricitätsleitung in Electrolyten nicht im Widerspruche steht, und mittelst welcher dann die Prüfung ausgeführt werden kann. Eine solche Relation ergibt sich in zweierlei Weise.

Man untersucht die Leitungsfähigkeit der Lösung für den Fall, dass in einem bestimmten Volumen das eine oder das andere Salz gelöst ist; hierauf für den Fall, dass beide zugleich darin gelöst sind, und sieht nach, ob das Leitungsvermögen die Summe der einzelnen Leitungsfähigkeiten ist. Oder aber man gießt die zwei Lösungen der zu vergleichen-

den Salze zusammen und untersucht, ob das Leitungsvermögen des Gemisches das arithmetische Mittel aus den beiden Leitungsfähigkeiten der einzelnen Salze ist. Diese beiden Methoden sind nicht identisch, ihre Berechtigung aber und den Vorzug der letzteren vor der ersteren möchte ich in Folgendem kurz darlegen.

Die electrische Leitung in Flüssigkeiten ist kein einfacher Vorgang, sondern abhängig von den verschiedensten Factoren, von der Molecülzahl, der Geschwindigkeit der einzelnen Theilmolecüle, von der Zähigkeit und den Reibungswiderständen an den Salzmoecülen und den Molecülen des Lösungsmittels, endlich von der chemischen Constitution der Lösung. Diese sehr verwickelten Verhältnisse lassen sich aber doch etwas sichten und lichtvoller gestalten.

Bekanntlich lässt sich das Leitungsvermögen definiren als diejenige Stromstärke, die die electromotorische Kraft Eins in einem Leiter von der Länge und dem Querschnitt Eins erzeugt. Stromstärke ist aber auch diejenige Electricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fließt. Da nun in Electrolyten die Electricität durch die einzelnen Salzmoecüle übergeführt wird, so ist die Menge der durch den Querschnitt gegangenen Electricität proportional der Molecülzahl, die durch den Querschnitt gewandert ist. Diese ist wiederum proportional der Anzahl der Anzahl m der in Lösung befindlichen Molecüle und der Geschwindigkeit, mit der sie durch den Querschnitt wandern. Diese Geschwindigkeit ist aber die Summe der Theilgeschwindigkeiten der Molecülreste; daraus ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$k = (u + v) m.$$

k ist also proportional der Molecülzahl und der Geschwindigkeit $u + v$; diese letztere ist aber wieder veränderlich mit dem Lösungsmittel, dem Concentrationsgrad u. a. m.

Hat man nun sehr verdünnte Lösungen, in welchem Falle $v + v = \lambda$ dem molecularen Leitungsvermögen ist, so ist der störende Einfluss der einzelnen Salzmoecüle auf die Bewegung derselben unbedeutend und nur der Reibungswiderstand des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen. Fügt man nun

zu der sehr verdünnten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das in Lösung für sich allein das Leitungsvermögen $k_1 = (u_1 + v_1)m_1$ haben würde, so werden die Salze einander nicht stören, wenn sie aufeinander chemisch nicht einwirken. Da das Lösungsmittel immer noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so werden unter diesen Verhältnissen die Molecüle des einen Salzes so gut den Querschnitt passiren können, als wenn das andere nicht vorhanden wäre. Das Leitungsvermögen des Gemisches wird dann sein $k' = \varphi(m)(m + m_1)$, $\varphi(m)$ ist die Geschwindigkeit der einzelnen Molecüle und ist für die Molecüle des einen Salzes constant $u + v$, für die das andere $(u_1 + v_1)$; das Leitungsvermögen ist daher auch $k' = k + k_1$. Diesen Satz spricht Arrhenius¹⁾ mit folgenden Worten aus: „Si deux (ou plusieurs) sels sont dissouts dans un même dissolvant non conducteur, la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que posséderait la solution, si une fois, l'un des sels seulement fût dissout, l'autre fois, l'autre des sels.“

Allein wenn man zu etwas höheren Concentrationsgraden übergeht, so wird dieser Satz seine Gültigkeit verlieren, weil dann in einem Volumen der Lösung viel mehr Molecüle gelöst sind, und dadurch die Concentration und mit ihr der Reibungswiderstand und die Zähigkeit geändert werden. Bringt man aber die zwei Salze in einem solchen Volumen in Lösung, dass sich die Molecülanzahl in der Volumeneinheit nicht ändert, und das ist der Fall, wenn man einfach zwei Lösungen von gleicher Molecülzahl zusammengiesst, so werden im allgemeinen die Reibungswiderstände dieselben bleiben, und das Leitungsvermögen wird das arithmetische Mittel aus denen der beiden Componenten sein können. Der Satz vom arithmetischen Mittel wird für eine doppelt so hohe Molecülzahl gültig sein, wie der von der Summe, und schliesst denselben in sich.

Es wurden daher die Gemische und Doppelsalze so hergestellt, dass in der Volumeneinheit gerade soviel Molecüle waren, wie bei den Lösungen der einfachen Salze, das

1) Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. 1884. Beibl. 9. p. 437.

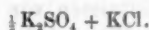
Doppelsalz für zwei Molecüle angesehen. Auf diese Weise ist Rechnung getragen, dass die Electricitätsleitung unter möglichst gleichen Verhältnissen vor sich geht. Es konnten folglich auch nur solche Flüssigkeiten gemischt werden, die in der Volumeneinheit gleich viel Molecüle enthielten. Andere Mischungen waren ausgeschlossen.

Dass aber auch der Satz vom arithmetischen Mittel nicht bis zur höchsten Concentration richtig sein kann, ist ebenfalls leicht einzusehen. Wenn auch die Molecülzahl in der Volumeneinheit dieselbe bleibt, so bleibt es aber nicht das spezifische Gewicht und die Fluidität des Gemisches. Ferner werden bei hoher Concentration die Zusammenstösse der einzelnen Ionen leichter und öfter vorkommen können und nicht mehr ausser acht gelassen werden dürfen. Endlich ist es wahrscheinlich, dass in concentrirteren Gemischen, ähnlich wie bei dem von Hittorf untersuchten Jodcadmium, sich die einzelnen Molecüle zu grösseren Gruppen zusammenballen. Wenn man annimmt, dass diese Molecülcomplexe electrolytisch als ein Molecül gelten, wie dies für einige Doppelsalze und für CdJ_2 bewiesen ist, so besitzt dann die Lösung weniger electrochemische Molecüle, als sie der Concentration nach besitzen könnte, welchen noch dazu eine geringere Beweglichkeit infolge ihrer Grösse zukommen dürfte. Möglicherweise werden diese Verhältnisse auch bei allen einfachen Salzen obwalten, wodurch sich die Form der Curven für das Leitungsvermögen vollkommen erklärt.

7. Tabellen der Leitungsfähigkeiten.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der geprüften Gemische niedergelegt. Von den einzelnen Columnen haben die unter m , k und $\Delta k_{23}/k_{18}$ dieselbe Bedeutung, wie früher. Unter Mittel ist das arithmetische Mittel aus den Leitungsfähigkeiten oder Temperaturcoefficienten der einzelnen Salze zu verstehen. Dabei ist noch zu bemerken, dass natürlich immer diejenige Zahl als Leitungsvermögen des einzelnen Salzes zur Berechnung des Mittels verwendet wurde, welche sich aus derjenigen Lösung ergab, die auch zur Mischung gebraucht wurde. Unter Abweichung steht

die Differenz zwischen Leitungsvermögen und arithmetischem Mittel ausgedrückt in Procenten des Mittels.



m	10°k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{25}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	421,5 493,1	424,7 496,6	-0,8 -0,7	0,0212	0,0215
1	788,5 915,9	795,3 923,3	-0,9 -0,8	0,0202	0,0202
$\frac{1}{2} Na_2SO_4 + \frac{1}{2} K_2SO_4.$					
0,5	322,0 380,7	324,2 383,4	-0,7 -0,7	0,0228	0,0230
1	570,1 673,4	575,6 678,1	-1,0 -0,7	0,0227	0,0225
$NaCl + \frac{1}{2} K_2SO_4.$					
0,5	369,2 435,2	374,6 442,0	-1,4 -1,5	0,0224	0,0224
1	678,1 794,9	686,4 804,0	-1,2 -1,1	0,0215	0,0214
$KCl + \frac{1}{2} Na_2SO_4.$					
0,5	370,9 436,9	380,0 446,7	-2,4 -2,2	0,0222	0,0225
1	677,9 794,4	697,2 815,1	-2,8 -2,6	0,0215	0,0218
2	1183,6 1389,0	1249,3 1455,1	-5,3 -4,6	0,0217	0,0219

Aus den vorhergehenden Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei zwei Salzen mit gleichen Basen oder Säuren weicht innerhalb der beobachteten Concentrationsgrade das Leitungsvermögen des Gemisches wenig vom arithmetischem Mittel ab; aber immer ist die Abweichung negativ. Man kann daher den Satz aufstellen: „Bis zu mässiger Concentration ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches merklich gleich dem arithmetischen Mittel aus denen der einzelnen Salze.“

Dieser Satz findet seine Bestätigung durch Bender¹⁾

1) Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

in seinen „Studien über Salzlösungen.“ Er findet für das Gemisch $\text{KCl} + \text{NaCl}$ für die Molecülzahl $m = 0,5$ und $m = 1$ genau das arithmetische Mittel; ja selbst bei den höheren Molecülzahlen $m = 2, 3$ und 4 , bei denen man ja eine Depression unter das arithmetische Mittel nach den vorausgegangenen Erörterungen erwarten muss, ist die Abweichung doch nur im höchsten Fall $2\frac{1}{2}$ Proc., sodass man in der Praxis das Gesetz bis zu hoher Concentration ausdehnen darf.

Die anderen beiden Gemische $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ und $\text{KCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ sind Beispiele von solchen Gemischen, die sich umsetzen können. Zunächst fällt an diesen zwei Gemischen auf, dass ihr Leitungsvermögen merklich identisch ist. Man ist daher wohl berechtigt, vom Standpunkte des electrischen Leitungsvermögens aus den folgenden Schluss zu ziehen:

„Zwei Lösungen, von denen in der einen das Salzgemisch $AB + A_1B_1$, in der anderen das Gemisch $AB_1 + A_1B$ aufgelöst ist, sind identisch.“ Zu ganz denselben Resultaten kam auf anderem Wege Ostwald.¹⁾ Aus seinen Versuchen geht hervor, dass die Reihenfolge, in der die Stoffe gemischt werden, auf die Beschaffenheit der entstehenden Lösung keinen Einfluss hat, weil man immer dasselbe Volumen enthält, ob man z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6$ oder $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{N}_2\text{O}_6$ zur Auflösung bringt.

Ebenso Rüdorff. Derselbe hat durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung untersucht, ob vom Sättigungspunkt weit entfernte Lösungen von Gemischen, die sich umsetzen können, z. B. $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ oder $\text{KCl} + (\text{NH}_4)\text{NO}_3$ identisch sind. Er fand, dass durch beide der Gefrierpunkt um gleichviel erniedrigt wurde.

Wenn auch durch diese Versuche die Identität solcher Lösungen ausser Zweifel gestellt ist, so bleibt doch noch die Frage eine offene, welche von den zwei Salzen sich in

1) Ostwald, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 154. 1878. Siehe auch Lothar Meyer p. 492.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 148. p. 574. 1873.

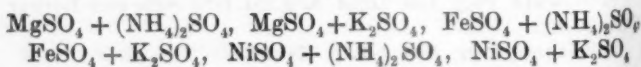
der Lösung befinden, oder ob gar alle vier möglichen Salze sich gebildet haben. Für diese letztere Annahme möchte der Umstand sprechen, dass in unseren Versuchen das arithmetische Mittel weder in dem einen, noch in dem anderen Falle genau zutrifft. Doch ist die Abweichung vom arithmetischen Mittel beim Gemische $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ noch ziemlich gering, sodass man annehmen darf, dass diese zwei Salze in überwiegender Menge vorhanden sind.

Das Gemisch $\text{KCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ hat aber eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, was aus der grösseren Depression bei höherer Concentration hervorgeht. Dass aber keine vollständige Umsetzung zu $\text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$ eingetreten ist, leuchtet schon daraus ein, weil sonst für die Molecülzahl 2 eine weit grössere Quantität K_2SO_4 gelöst wäre, als überhaupt bei der vorhandenen Wassermenge möglich ist; und doch blieb die Lösung beim Mischen ganz klar, und fand nicht die mindeste Ausscheidung von Salz statt. Man wird daher annehmen dürfen, dass bei der Mischung von zwei Salzen mit verschiedenen Basen und Säuren sich alle vier möglichen Salze bilden, in weitaus grösster Menge aber das eine Paar. Das Leitungsvermögen des Gemisches ist nicht sehr entfernt vom arithmetischen Mittel der Leitungsfähigkeiten dieses Paares. Umgekehrt kann die Untersuchung des Leitungsvermögens zur Bestimmung der zwei Salze dienen, die hauptsächlich in Lösung sind. Es wird dies Paar sein, dessen arithmetisches Mittel dem Leitungsvermögen des Gemisches am nächsten kommt.

III. Das Leitungsvermögen von Doppelsalzen.

8. Tabellarische Uebersicht.

Nachdem wir das Verhältniss der Gemische zu den einzelnen Componenten kennen gelernt haben, soll dieselbe Untersuchung für mehrere Doppelsalze durchgeführt werden. Zur Untersuchung kamen die Doppelsalze:



und solche Gemische, in denen sich diese Doppelsalze bilden konnten. Von der Herstellung der Doppelsalze des Mangansulfats wurde abgesehen, weil keine neue Erscheinung zu hoffen war.

In den folgenden Tabellen haben die Columnen dieselbe Bedeutung, wie früher; auch gilt alles vorher Gesagte.

$\text{MgSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

m	10 ³ k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in ‰	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	432,7 509,2	450,1 527,7	-3,8 -3,5	0,0221	0,0220
1,5	582,3 681,8	615,1 720,5	-5,3 -5,3	0,0214	0,0220
2	707,9 829,6	760,0 894,5	-6,8 -6,5	0,0216	0,0219
2,5	808,5 944,6	881,8 1029,9	-8,3 -8,3	0,0211	0,0222

$3\text{MgSO}_4 + 1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

1	347,3 409,8	360,2 424,1	-3,6 -3,1	0,0225	0,0226
1,5	456,6 540,4	481,8 567,0	-5,2 -4,7	0,0227	0,0227
2	541,7 640,3	581,8 683,6	-7,0 -6,3	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	659,8 777,4	-8,7 -8,1	0,0230	0,0235

$\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	259,2 305,7	267,0 314,5	-2,7 -2,8	0,0221	0,0224
1	450,9 529,0	472,1 554,0	-4,5 -4,5	0,0216	0,0220

$1\text{MgSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

1	526,4 616,0	539,8 631,3	-2,5 -2,4	0,0213	0,0215
1,5	723,3 845,6	748,5 874,0	-3,4 -3,2	0,0211	0,0213
2	898,2 1047,5	938,0 1091,2	-4,2 -4,0	0,0208	0,0209
2,5	1045,5 1221,1	1103,7 1282,7	-5,2 -4,9	0,0209	0,0210

$3\text{MgSO}_4 + 1\text{K}_2\text{SO}_4$.

m	$10^3 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in ‰	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	210,7	215,9	— 2,4	0,0221	0,0227
	247,9	254,9	— 2,7		
1	355,8	371,5	— 4,3	0,0224	0,0225
	419,4	437,3	— 4,1		

 $1\text{MgSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	312,3	317,9	— 1,8	0,0218	0,0222
	366,8	374,2	— 2,0		
1	557,6	572,8	— 2,7	0,0212	0,0216
	652,1	670,7	— 2,8		

 $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	242,4	249,0	— 2,7	0,0220	0,0216
	285,1	292,0	— 2,3		
1	418,8	437,9	— 4,4	0,0213	0,0212
	490,0	516,3	— 4,9		
2	678,3	738,3	— 8,2	0,0214	0,0212
	794,1	860,8	— 7,7		
3	871,7	979,5	— 11,0	0,0211	0,0213
	1018,6	1138,3	— 10,5		
	1279,6	1417,2	— 9,5		
	bei 40° C.				

 $3\text{FeSO}_4 + 1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	192,3	196,9	— 2,3	0,0217	0,0217
	225,8	230,9	— 2,2		
1	324,7	339,7	— 4,4	0,0218	0,0213
	381,3	397,5	— 4,1		
2	508,1	552,0	— 8,0	0,0219	0,0218
	597,0	645,6	— 7,5		
3	623,2	705,9	— 11,8	0,0233	0,0222
	739,2	825,1	— 10,4		

 $1\text{FeSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	296,9	301,3	— 1,4	0,0216	0,0215
	348,1	353,0	— 1,4		
1	522,3	535,9	— 2,6	0,0212	0,0210
	610,8	625,2	— 2,3		
2	880,6	925,5	— 4,8	0,0207	0,0207
	1026,2	1075,8	— 4,6		
3	1172,3	1253,3	— 6,9	0,0202	0,0204
	1361,7	1452,0	— 6,2		

$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

m	18° k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	245,7	254,3	-3,4	0,0219	0,0218
	288,8	298,6	-3,3		
1	426,2	457,2	-6,4	0,0216	0,0209
	501,0	531,9	-5,8		

 $3\text{FeSO}_4 + 1\text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	192,6	199,5	-4,4	0,0222	0,0218
	226,0	234,4	-3,2		
1	327,4	349,4	-6,3	0,0215	0,0213
	383,7	407,7	-5,9		

 $1\text{FeSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	303,8	309,2	-1,8	0,0216	0,0218
	356,2	363,0	-1,9		
1	541,9	564,8	-4,1	0,0214	0,0204
	635,4	656,1	-3,2		

 $\text{NiSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

0,5	246,4	256,2	-3,8	0,0224	0,0225
	290,5	301,6	-3,7		
1	424,4	455,6	-6,8	0,0227	0,0214
	501,5	533,4	-6,0		

 $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

0,5	241,9	248,9	-2,8	0,0225	0,0226
	285,5	293,4	-2,7		
1	416,7	440,7	-5,4	0,0225	0,0219
	491,6	516,5	-4,8		

9. Discussion der Resultate.

Vor allem fällt bei den Doppelsalzen und denjenigen Gemischen, in welchen sich Doppelsalze bilden können, der Umstand auf, dass das Leitungsvermögen ziemlich vom arithmetischen Mittel abweicht. Von unscheinbarem Anfange ausgehend, steigt bei höherer Concentration die Depression auf 11 bis fast 12 Proc. Zwar war auch das Leitungsvermögen der Gemische nicht genau das arithmetische Mittel, aber die Abweichung hielt sich selbst bei hoher Concentration in bescheidenen Grenzen. (Man sehe § 7). Hierin liegt eben der charakteristische Unterschied zwischen Ge-

mischen und Doppelsalzen, sogar solchen Doppelsalzen, die man, wie die oben behandelten, für gänzlich dissociirt hält. Noch augenfälliger wird dieses Verhalten bei solchen Doppelsalzen, die völlig oder zum grössten Theil in Lösung bestehen, was wir an einem Beispiele zeigen werden.

Dieser charakteristische Unterschied kann nur in dem chemischen Verhalten der Stoffe begründet sein, und es liegt die Annahme nahe, dass sich in der Lösung „theilweise“ Doppelsalze bilden. Gerade wie auch bei den Gemischen und einfachen Salzen bei höherer Concentration sich Mole-complexe bilden können, so kann dies um so mehr von den Doppelsalzen in Lösung vorausgesetzt werden, die an und für sich schon Neigung dazu haben. Durch die Annahme von theilweiser Doppelsalzbildung ist auch die Depression unter das arithmetische Mittel physikalisch leicht erklärt. Freilich muss man noch die Hypothese annehmen, dass die Doppelsalze electrolytisch sich wie ein Molecül verhalten dann aber würde die Lösung schon deswegen schlechter leiten, weil sich weniger electrochemische Molecüle in derselben befinden, wozu noch wahrscheinlich eine geringere Beweglichkeit des Doppelsalzmolecúles kommen dürfte. Umgekehrt kann auch der Umstand, dass bei allen unseren Gemischen und Doppelsalzen ohne Ausnahme eine Depression unter das arithmetische Mittel stattfand, als Grund für die Einführung obengenannter Hypothese gelten.

Dass aber die Bildung des Doppelsalzes nur eine theilweise und nicht vollständige sein kann, lässt sich daraus schliessen, dass die Depression mit der Molecülzahl veränderlich, ihr im allgemeinen „proportional“ ist. Ferner müsste man auch bei vollständiger Doppelsalzbildung eine noch viel grössere Depression erwarten. Dies sieht man ganz deutlich bei dem Doppelsalz $\text{CdJ}_2 + 2\text{KJ}$. Dieses Doppelsalz ist nach Hittorf bei höherer Concentration gar nicht zersetzt. Bei fortschreitender Verdünnung aber zerfällt es immer mehr und mehr in seine Bestandtheile. Dieses Doppelsalz hat Grotrian¹⁾ in seiner Schrift: „Das electrische

1) Grotrian, Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen“, untersucht.

Es sollen nun seine Zahlen zu einer ähnlichen Tabelle wie früher zusammengestellt werden, wobei für das Leitungsvermögen des CdJ_2 die Zahlen von Grotrian, für JK die Zahlen von Kohlrausch benutzt werden. Da Grotrian bei der Berechnung der Molecülzahlen das Doppelsalz für ein Molecül ansieht, so müssen seine Molecülzahlen m verdoppelt werden, um mit unseren Verhältnissen verglichen werden zu können.



m	$10^8 k_{18}$	Mittel	Abweichung in %
0,5	228	291	-21,6
1	415	559	-25,9
2	758	1059	-28,4
3	1070	1484	-27,9
4	1341	1830 ¹⁾	-26,7

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei einem Doppelsalze, das sich unzersetzt löst, resp. sich schon in der Lösung bildet, eine ganz bedeutend stärkere Depression unter das arithmetische Mittel beobachtet wird. Es kann daher bei unseren Doppelsalzen nur von einer geringen Bildung derselben die Rede sein. Bei dem K_2CdJ_4 sehen wir, dass bei höherer Concentration die Depression ungefähr constant ist und dann bei weiterer Verdünnung abnimmt. Dies lässt sich dahin deuten, dass dieses Doppelsalz bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung vollständig als solches besteht und erst bei weiterer Verdünnung mehr und mehr zerfällt. In ganz verdünnten Lösungen wird daher vollkommene Dissociation eintreten. In der That berechnet auch Grotrian das moleculare Leitungsvermögen des K_2CdJ_4 nahezu als die Summe der molecularen Leitungsfähigkeiten von KJ und $\frac{1}{2}\text{CdJ}_2$.

Dasselbe ist auch der Fall für die Alaune, was Freund²⁾

1) Diese Zahl ist näherungsweise interpolirt.

2) Freund, Wied. Ann. 7. p. 64. 1879.

aus den Bestimmungen von Svenson¹⁾ über die Alaune berechnet. Aus Svenson's Versuchen: „Ueber die electrische Leitungsfähigkeit bei einigen Electrolyten“ ersieht man, dass auch die Alaune bedeutend schlechter leiten, als wie man aus den einzelnen Salzen berechnet. Zur Aufstellung analoger Tabellen sind die Angaben von Svenson nicht geeignet; denn für die Alaune und ihre Componenten sind keine gemeinsamen Procentzahlen angegeben. Auch fehlen die specifischen Gewichte, sodass auch nicht die Moleculzahlen bestimmt werden konnten.

10. Die Leitungsfähigkeiten bei höherer Temperatur.

Wie die Leitungsfähigkeiten bei 18° C. wurden auch die für 26° C. mit dem arithmetischen Mittel verglichen. Für weitaus die meisten Zahlen fand sich, dass die Depression etwas kleiner oder gleich ist der für 18° C. Doch sind auch einige Zahlen da, wo die Depression grösser ist. Allein, da es sich in beiden Fällen nur um sehr geringe Unterschiede handelt, so wäre es mehr wie gewagt, einen Schluss daraus ziehen zu wollen. Es wurde daher in einem Falle bei der dreimoleculhaltigen Lösung von Eisen-Ammoniumsulfat das Leitungsvermögen bei einer höheren Temperatur, bei 40° C. untersucht²⁾, und da fand sich nun wirklich die Depression nur 9,5 Proc., während sie bei 18° C. 11 Proc. betrug. Es scheint daher nicht ungerechtfertigt, zu glauben, dass die Zufuhr von Wärme die Dissociation vermehre. Es ist dies auch aus mechanischen Gründen sehr plausibel. Denn durch die Zufuhr von Wärme wird die lebendige Kraft der Moleküle erhöht, sodass dieselben bei den Doppelsalzen grössere Amplituden erreichen, wie vorher. Sind nun diese Moleküle in ihrer äussersten Lage angekommen, und ist daher ihre Anziehungskraft mehr geschwächt, als sonst, so wird es öfter und leichter vorkommen, dass die umgebenden Moleküle durch ihre Anziehungskraft die Entfernung vollends so weit ver-

1) Svenson, Beibl. 2. p. 46. 1878.

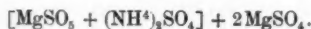
2) Man vergleiche die folgenden Ausführungen mit dem Aufsatz von Clausius: Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857.

grössern, dass vollständige Trennung eintritt. Das ist eben der Zustand der Dissociation.

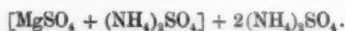
Was die Temperaturcoefficienten betrifft, so schwanken sie um das arithmetische Mittel herum, ohne dass ein allgemeines Gesetz ersichtlich wäre. Dieselben sind eine verwickeltere Function als das Leitungsvermögen. Ist z. B. das Leitungsvermögen eines Gemisches bei 18 und 26° C. genau das arithmetische Mittel aus denen seiner Componenten, so ist es der Temperaturcoefficient im allgemeinen nicht. Nur dann wird es der Fall sein, wenn entweder die Leitungsfähigkeiten oder die Temperaturcoefficienten einander ziemlich gleich sind. Es sollen daher keine weiteren Erörterungen daran geknüpft werden.

11. Gemische von Doppelsalzen und einfachen Salzen.

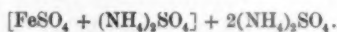
Unter den Tabellen für Doppelsalze wurden einige Gemische aufgeführt, in denen die Körper nicht nach äquivalenten Verhältnissen gemischt sind und daher auch als Gemische aus Doppelsalzen und einfachen Salzen angesehen werden können. Sind unsere Voraussetzungen richtig, so dürfen die Leitungsfähigkeiten dieser Gemische nicht viel vom arithmetischen Mittel abweichen, wenn man die Leitungsfähigkeiten des Doppelsalzes einführt. Unter dieser Annahme entstehen die folgenden, den früheren analogen Tabellen.



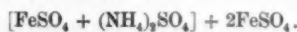
<i>m</i>	10° <i>k</i> bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	347,3	351,6	—1,2	0,0225	0,0225
	409,8	414,9	—1,2		
1,5	456,6	465,4	—1,9	0,0227	0,0224
	540,4	547,7	—1,3		
2	541,7	555,7	—2,5	0,0228	0,0228
	640,3	659,7	—2,9		
2,5	602,2	623,7	—3,4	0,0230	0,0229
	712,9	734,4	—2,9		



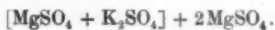
<i>m</i>	10°k bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in ‰	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	526,4 616,0	531,2 622,0	-0,9 -0,9	0,0213	0,0215
1,5	723,3 845,6	732,0 854,5	-1,2 -1,0	0,0211	0,0210
2	898,2 1047,5	912,1 1062,4	-1,5 -1,4	0,0208	0,0208
2,5	1045,5 1221,1	1067,0 1240,0	-2,0 -1,3	0,0209	0,0204



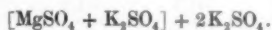
0,5	296,9 348,1	297,8 349,1	-0,3 -0,3	0,0216	0,0214
1	522,1 610,8	526,4 614,5	-0,8 -0,6	0,0212	0,0210
2	880,6 1026,2	895,4 1042,6	-1,7 -1,6	0,0207	0,0207
3	1172,3 1361,7	1199,4 1392,1	-2,3 -2,2	0,0202	0,0203



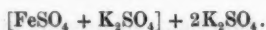
0,5	192,3 225,8	193,5 227,5	-0,6 -0,7	0,0217	0,0219
1	324,7 381,3	330,2 386,8	-1,7 -1,4	0,0218	0,0216
2	508,1 597,0	521,8 612,3	-2,6 -2,5	0,0219	0,0219
3	623,2 739,2	651,6 765,1	-4,4 -3,4	0,0233	0,0228



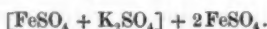
0,5	210,7 247,9	212,1 250,4	-0,7 -1,0	0,0221	0,0225
1	355,8 419,4	360,4 424,6	-1,3 -1,2	0,0224	0,0223



0,5	312,3 366,8	314,0 369,8	-0,5 -0,8	0,0218	0,0220
1	557,6 652,1	562,1 658,1	-0,8 -0,9	0,0212	0,0213



<i>m</i>	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{14}}$	Mittel
0,5	303,8 356,2	304,9 358,1	-0,4 -0,5	0,0216	0,0218
1	541,9 635,4	549,7 640,6	-1,4 -0,8	0,0214	0,0205



0,5	192,6 226,0	195,1 229,2	-1,3 -1,4	0,0222	0,0219
1	327,4 383,7	334,2 392,3	-2,0 -2,2	0,0215	0,0217

Wie man sieht, sind die Zahlen, mit Ausnahme eines einzigen Falles, nicht zu sehr vom arithmetischen Mittel abweichend, und man kann unsere Annahme für bestätigt halten. Aber auch hier sind alle Abweichungen negativ. Doch liegt auch nichts im Wege, anzunehmen, dass sich das Doppelsalz etwas leichter bilden kann, wenn das Molecül des einen Salzes von mehreren des anderen umgeben ist. Wenigstens hat es fast den Anschein, dass sich dann etwas mehr Doppelsalz bildet, wenn das Salz mit zweiwerthiger Basis im Ueberschuss vorhanden ist. Aehnlich bildet sich z. B. bei dem Gemisch $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ umsomehr K_2SO_4 , je mehr H_2SO_4 im Ueberschuss zur Wirkung kommen kann.¹⁾

12. Schlusszusammenstellung.

Aus der vorliegenden Arbeit dürfte Folgendes hervorgehen:

1. Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft entweder zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches in verdünnten Lösungen nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze, deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist.

2. Umgekehrt lässt sich aus der Leitungsfähigkeit des

¹⁾ Man vergleiche Lothar Meyer: „Die modernen Theorien der Chemie“. 4. Aufl. p. 480. 1883.

Gemisches auf die zwei Salze schliessen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden.

3. Das Leitungsvermögen der untersuchten Doppelsalze ist in verdünnten Lösungen merklich das arithmetische Mittel, aber immer noch etwas kleiner, in concentrirteren kleiner als dasselbe. Die Depression ist ungefähr der Moleculzahl proportional.

4. Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedemfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung.

5. Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

Würzburg, Physikalisches Laboratorium 1885.

III. Ueber die galvanische Polarisation des Bleies; von F. Streintz und E. Aulinger.

(Hierzu Taf. II Fig. 6.)

Die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt, ist noch nicht vollständig beantwortet, obwohl ihre Beantwortung für die Construction dieser Elemente massgebend ist und darüber entscheidet, ob beide Platten aus Blei zu bilden seien, oder ob nicht etwa die negative besser durch ein anderes Metall zu ersetzen wäre. So hat Böttcher, veranlasst durch die Erwägung, dass Zink in Schwefelsäure verbunden mit Blei ein inconstantes Element von ungefähr 0,5 Volt liefert, den Vorschlag gemacht, die negative Platte statt aus Blei aus Zink zu bilden, weil sich dann die Potentialdifferenz des Secundärelementes um die Potentialdifferenz des inconstanten Elementes vergrössert.

Ein derartiges Element hat aber den Nachtheil, dass das Zink in der Verbindung mit dem superoxydirten Blei sehr stark angegriffen wird. Der grosse Verbrauch von Zink macht das Element kostspielig und hat ferner die rasche Umsetzung der besser leitenden Schwefelsäure in das schlechter leitende Zinksulfat im Gefolge.

Es handelte sich vor allem darum, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, jede der im Secundärelemente wirksamen Platten getrennt mit einer neutralen Platte zu vergleichen. Die von Fuchs angegebene Methode ist leider nur dann zu verwenden, wenn das Potentialgefälle in der unmittelbaren Umgebung der zu untersuchenden Platte ein geringes ist. Denn nur dann ist der Einfluss, welcher nach dem Ohm'schen Gesetze durch das Gefälle von der abgeleiteten Platte zu der unmittelbar an derselben anliegenden Schicht der electrolytischen Flüssigkeit verursacht wird, zu vernachlässigen. Solange man es also mit Fällen zu thun hat, bei denen die von der polarisirenden Kette herrührende electromotorische Kraft nur um geringes grösser ist, als die an den Electroden erzeugte Potentialdifferenz, wird man die Methode unbedenklich anwenden können.

Wir haben nur wenige Versuche nach derselben angestellt, nur um zu erkennen, welchen Beitrag der an der negativen Electrode abgeschiedene Wasserstoff zur Grösse der Polarisation liefert. Einer von uns hat nachgewiesen¹⁾, dass die sogenannte Wasserstoffpolarisation von der „Natur“ der Electrode abhängig sei, dass, wenn dieselbe beispielsweise für Platin 100 gesetzt wird, sie für Aluminium nur 60, für Gold hingegen 110 betrage. Desgleichen hängt der Verlauf dieser Polarisation vom Metalle der Electrode ab. So bewahren die Wasserstoff occludirenden Metalle den grösseren Theil ihrer Polarisation auch nach Aufhören des polarisirenden Stromes durch längere Zeit, während andere Metalle, wie Aluminium, jede Spur von Polarisation kurz nach Unterbrechung desselben verlieren.

Die Bleiplatten befanden sich in einem Gefäss, welches mit verdünnter Schwefelsäure im Volumverhältnisse 1:10 gefüllt war. Das Gefäss communicirte durch einen Capillarrohrheber mit einem anderen, das mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt war und eine amalgamirte Zinkplatte enthielt.

Die Potentialdifferenz zwischen Zink und gewöhnlichem an der Luft gelegenen Blei in den erwähnten Flüssigkeiten

1) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 841. 1882.

ergab sich zu 0,75–0,77 Volt; wurde jedoch die Oberfläche des Bleies von Oxyd sorgfältig gereinigt, was durch Schaben mit einem Messer erfolgte, so zeigte sich der kleinere Werth von 0,45 Volt. Es hat also die Oxydschicht die Potentialdifferenz bedeutend erhöht.

Als Vergleichselement wurde hier und im Folgenden ein von von Ettingshausen hergestelltes Clark-Element gewählt, dessen electromotorische Kraft bei 15,5° C. 1,433 Volt beträgt.¹⁾

Die polarisirende Kette bestand aus dem oben angegebenen Grunde aus nur drei Daniell-Elementen; ausserdem war dem Capillarheber eine -Form gegeben, sodass das rechte Ende desselben gegen die zu untersuchende Bleiplatte, welche federnd aufgehängt war, presste.

Nun wurde der polarisirende Strom geschlossen, die Bleiplatte, an welcher der Wasserstoff abgeschieden wurde, mit dem einen Quadrantenpaare des Edelmann'schen Electrometers und mit der Erde, die Zinkplatte mit dem anderen Quadrantenpaare verbunden.

Eine halbe Stunde nach Schliessung der Kette ergab sich für $\text{Zn}|\text{Pb} + \text{H}$ eine Potentialdifferenz von –0,26 Volt, welche sich in einer weiteren Stunde auf 0,29 vergrösserte, um von da ziemlich ungeändert zu bleiben. In demselben Augenblicke aber, als die Kette geöffnet wurde, zeigte das Electrometer +0,45 Volt an; dieser Werth blieb längere Zeit ungeändert und erhöhte sich erst nach einer grösseren Zahl von Stunden auf 0,75. Der Vorgang spielte sich mit einer auf diesem Gebiete seltenen Regelmässigkeit ab und erklärt sich durch die Annahme, dass der am Blei durch Electrolyse abgeschiedene Wasserstoff nur so lange eine Polarisation, welche sich im Vergleiche zu metallischem Blei zu $0,45 + 0,29 = 0,74$ Volt bestimmt, liefert, als er durch neu hinzutretenden ersetzt wird; sobald aber die Entwicklung von neuem Wasserstoff sistirt wird, hört die Polarisation auf, und die Bleiplatte verhält sich wie eine auf mechanischem Wege von Oxyd gereinigte. Im Secundärelemente besteht

1) v. Ettingshausen, Centralbl. f. Electrotechn. 6. p. 714. 1884. Beibl. S. p. 862.

somit der Einfluss des Wasserstoffes einzig in der Desoxydation der Bleiplatte, nicht aber in einer wenn auch nur vorübergehenden Vergrößerung der electromotorischen Kraft des Elementes.

Nachdem wir dieses Resultat gewonnen hatten, verliessen wir die Fuchs'sche Methode und stellten die weiteren Versuche in nachstehend beschriebener Weise an.

Die eine der Bleiplatten Fig. 6 stand mit dem positiven Pole der Kette und gleichzeitig mit dem zum Galvanometer führenden Drahte in Verbindung, während von der zweiten Bleiplatte ein Draht zu einem Metallhebel *B* führte, dessen Enden abwechselnd in je eins der beiden Quecksilbernäpfchen *q* eingesenkt werden konnten; eines dieser Näpfchen war mit dem Zinkpole der Kette verbunden, das andere stellte die Verbindung mit dem Galvanometer her. Im Galvanometerkreise war eine Unterbrechungsvorrichtung in der Weise eingeschaltet, dass die eine der Zinken einer electromagnetisch angeregten Stimmgabel *S* von 64 Schwingungen bei jedem Niedergange eine Platinspitze in ein Quecksilbernäpfchen *z* tauchen liess, wodurch die Schliessung des Galvanometerkreises hergestellt wurde. Von dieser Unterbrechungsstelle weg verzweigte sich der Leitungskreis, und zwar wurde in dem einen Kreise ein kurzer Schluss hergestellt, während sich in dem anderen Kreise ein aperiodisches Galvanometer von Siemens und ein Widerstandsetalon von 10000 Q.-E. befand.

Ferner communicirte die Polarisationszelle durch ein mit destillirtem Wasser gefülltes und an den beiden Enden mit Pergament verschlossenes Glasrohr mit dem die Zinkvitriollösung und amalgamirte Zinkplatte enthaltenden Gefässe. Zinkplatte und ein Quadrantenpaar des Electrometers waren mit der Erde verbunden. Nun führte von jeder Bleiplatte je ein Draht zu einem vorzüglich isolirten Quecksilbernäpfchen *q'*, und ein gleich isolirter Metallhebel *C* konnte abwechselnd in eins derselben getaucht werden. Von diesem Hebel aus wurde die Verbindung mit dem anderen Quadrantenpaare hergestellt. Die zweite Zinke der Stimmgabel stellte bei *z'* eine der früher erwähnten analoge Unterbrechung

her; ausserdem befand sich in diesem Theile der Leitung eine Vorrichtung *K*, die es gestattete, auch das andere Quadrantenpaar zur Erde abzuleiten und so die jeweiligen Potentialdifferenzen aus den ersten Ausschlägen am Electrometer zu beobachten.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt: Nachdem die Bleiplatten eine bestimmte Zeit hindurch von der Kette geladen worden waren, wurde der Hebel *B* umgelegt, und damit der Polarisationsstrom bei sehr kleinem Widerstande in der durch die Schwingungszahl der Stimmgabel gegebenen raschen Folge geschlossen und geöffnet. Die Näpfchen *z* und *z'* konnten mittelst Schrauben vertical verschoben werden und waren so justirt, dass, wenn die eine Platinspitze in das ihr zugehörige Näpfchen tauchte, die andere gerade ausser Berührung mit dem ihren getreten war. Je nachdem der Hebel *C* gestellt war, konnte die eine oder die andere der Bleiplatten während der Dauer des Polarisationsstromes am Electrometer geprüft werden. Durch die Schwingungen der Stimmgabel war allerdings das Electrometer bald in Verbindung mit der Bleiplatte, bald, und zwar wenn der Polarisationsstrom durch das Galvanometer floss, isolirt. Es war deshalb nothwendig, das Electrometer vorher zu sichen, d. h. die Potentialdifferenz einer Anzahl von bekannten galvanischen Elementen dadurch zu bestimmen, dass man nach Ableitung des einen Poles derselben zur Erde den anderen mit dem in *z'* tauchenden Drahte verband. Dabei zeigte es sich, wie zu erwarten stand, dass die Ausschläge zwar etwas kleiner ausfielen, als wenn man die Pole in ununterbrochener Verbindung mit dem Quadrantenpaare belassen hätte, dass aber die Verhältnisse der Potentialdifferenzen ungeändert blieben. Es war also nur nothwendig, das Vergleichselement bei *C* einzuschalten, um die richtigen Werthe zu erhalten. Bei dieser Schaltung gab das Element einen Ausschlag von ungefähr 100 Theilstrichen am Electrometer, welches mithin unter Berücksichtigung, dass Zehntel von Theilstreifen noch mit genügender Schärfe zu schätzen waren, die erforderliche Empfindlichkeit besass.

Was die in Untersuchung gezogenen Bleiplatten anbe-

langt, so bemerken wir, dass wir dieselben erst in grösseren Stücken nach Planté'scher Angabe sorgfältig formirten, um sie dann in kleinen Stücken von 3,5 cm Länge und 2,5 cm Breite mit der Leitung zu verbinden.

Wir theilen nun einige der gewonnenen Resultate mit. Tab. I enthält in der ersten Columnne die Zeit ausgedrückt in Minuten, welche nach der Trennung der polarisirenden Kette von dem Voltameter verflossen ist. Die darauffolgenden vier Columnnen, welche mit $e = \text{Zn} | \text{Pb} + \text{H}$ überschrieben sind, geben die Potentialdifferenzen zwischen Zink in concentrirter Sulfatlösung und dem mit Wasserstoff bedeckten Blei in Schwefelsäure an. Die weiteren vier Columnnen endlich, welche mit J überschrieben sind, bezeichnen die in Scalentheilen des Galvanometers ausgedrückten Stromintensitäten, und zwar sind die in den Columnnen I, resp. II u. s. w. angegebenen Werthe für J den in den Columnnen I, resp. II u. s. w. gleichzeitig gefundenen Werthen für e zugehörig. Jede der Beobachtungsreihen I, II u. s. w. wurde dadurch gefunden, dass eine polarisirende Kette von vier Daniell-Elementen durch 30 Minuten mit den formirten Bleiplatten des Voltameters in Verbindung stand und dann durch einen und denselben geringen Widerstand vollständig entladen wurde.

Aus der Tabelle ist ersichtlich: die electromotorische Kraft erhält fast augenblicklich einen Werth, welcher der Potentialdifferenz zwischen metallisch reinem Blei und Zink gleichkommt. Zur Zeit „0 min“ — d. h. unmittelbar nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes — findet man zu meist zwei Werthe für e eingetragen. Dieselben sind dadurch entstanden, dass das Electrometer bei der Verbindung im ersten Augenblicke keine oder nur eine geringe Veränderung der Ruhelage in dem einen oder anderen Sinne zeigte, um erst im nächsten Augenblicke die durch die zweite Zahl gegebene grössere Ladung anzunehmen. Dabei diente, wie schon erwähnt, jedesmal der erste Ausschlag als Maass für die Potentialdifferenz. Diese zuerst angegebenen Zahlen 0,00, - 0,01 und - 0,015 sind offenbar die nach Unterbrechung der primären Kette noch in den Polarisationsstrom ge-

retteten Reste der Wasserstoffpolarisation, welche sich nach der Fuchs'schen Methode zu $-0,29$ ergeben hatte.

Tabelle I.

Zeit	$e = \text{Zn} \mid \text{Pb} + \text{H}$				J			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
min								
0	+0,00	-0,01	-0,015	0,54	276,2	274,5	285,0	235,7
	+0,51	+0,48	+0,47					
0,5	0,58	0,44	0,43	—	202,7	205,2	207,2	210,0
1,0	0,57	0,44	0,41	0,48	204,0	206,0	207,7	210,2
1,5	0,59	0,44	0,43	0,50	204,0	204,3	206,5	210,0
2,0	0,59	0,45	0,43	0,50	201,7	202,2	203,6	207,3
2,5	0,60	0,50	0,47	0,54	196,0	195,7	206,0	194,5
3,0	0,64	0,55	0,49	0,57	180,0	179,0	179,3	177,0
3,5	0,67	—	0,51	0,81	164,2	162,0	163,5	136,5
4,0	0,76	0,91	1,00	1,94	137,5	123,0	113,0	17,0
4,5	1,89	1,86	1,84	2,02	19,8	19,0	18,5	12,5
5,0	1,97	—	1,94	2,08	15,8	14,5	14,3	11,2
5,5	2,03	1,96	1,99	—	12,3	12,2	12,5	10,1
6,0	2,07	2,01	2,04	—	11,0	—	11,2	—
6,5	2,09	—	2,08	—	—	—	10,0	—
15,0	2,17	—	2,17	2,19	5,8	—	5,6	6,1

Tabelle II.

Tabelle III.

Zeit	$e = \text{Zn} \mid \text{Pb} + \text{H}$	$E = \text{Zn} \mid \text{Pb} + \text{O}$	J		$e = \text{Zn} \mid \text{Pb} + \text{H}$	$E = \text{Zn} \mid \text{Pb} + \text{O}$	J	
	I	II	I	II	I	II	I	II
min								
0	0,46	2,70	217,0	214,0	0,00	2,71	211,6	211,5
					+0,44			
0,5	0,44	2,60	186,8	186,9	—	2,60	184,3	185,8
1,0	0,42	2,57	187,0	189,0	0,44	—	184,3	185,2
1,5	0,44	—	188,5	188,0	0,44	2,63	184,6	185,8
2,0	0,43	2,59	186,8	185,0	—	—	180,6	184,0
2,5	0,45	—	180,2	179,3	0,45	2,62	168,6	172,2
3,0	0,46	2,63	168,2	169,0	—	—	160,8	166,1
3,5	0,50	—	159,0	159,7	0,86	2,64	139,3	116,5
4,0	0,86	2,67	143,0	133,0	1,80	2,66	12,0	10,5
4,5	2,14	—	13,3	11,8	—	—	8,5	8,9
5,0	—	2,70	10,4	9,4	2,10	2,65	7,0	8,0

Verfolgt man den Verlauf der Grösse e , so bemerkt man in den drei ersten Minuten ein langsames, in der vierten ein rascheres Ansteigen derselben; kurz darauf erreicht e sprunghaft einen sehr hohen Werth, welcher sich in noch weiterem Verlaufe nur allmählich vergrössert. Die Grösse J

hingegen verringert sich, nachdem sie von ihrem hohen Anfangswerthe sofort einen beträchtlichen Theil eingebüsst, erst wenig, dann rascher, um endlich sprungweise auf einen geringen Rest herabzusinken. Diese Abnahme correspondirt genau mit der Zunahme von e , und der Eintritt des Sprunges deckt sich in beiden Grössen vollständig.

Die beiden Versuchsreihen in Tabelle II wurden mit einem anderen Bleiplattenpaare gewonnen. Zur Ladung diente ein von fünf Daniellelementen erzeugter Strom, welcher durch eine Stunde geschlossen war. Der Verlauf der Polarisationsströme kann, wie der Vergleich der Werthe von J in I und II ergibt, als identisch angesehen werden. Es sind mithin auch die Potentialdifferenzen beider Reihen direct vergleichbar. Die erste Reihe enthält den Verlauf von e ; die zweite Reihe gibt den Verlauf von E , der Potentialdifferenz zwischen Zink und dem mit Superoxyd bedeckten Blei, an. Die Differenz $E - e$ ist die electromotorische Kraft des Bleiplattenpaares; sie sinkt innerhalb einer Zeit von fünf Minuten vom Anfangswerthe 2,24 Volt auf ungefähr 0,5 Volt herab. Es könnte vielleicht auffallen, dass die Entladung des formirten Bleiplattenpaares, besonders wenn berücksichtigt wird, dass der Polarisationsstrom abwechselnd geöffnet und geschlossen ist, in so kurzer Zeit vor sich geht. Wenn man aber bedenkt, dass die wirksame Fläche einer Bleiplatte kaum 9 qcm betrug, und dass der Entladungsstrom bei dem geringen Widerstand in der Leitung anfänglich sehr kräftig war, so wird ein Zweifel an der Vollständigkeit der Formirung nicht platzgreifen können.

Was das Verhalten von E anbelangt, so zeigt die Tabelle, dass sich diese Grösse im Gegensatze zu e nur wenig verändert. Sie sinkt in der ersten halben Minute um 0,1 Volt, unterliegt aber später keiner beträchtlichen Veränderung. Würde man daher E allein am Electrometer beobachten, so bliebe man über die Abnahme des Polarisationsstromes und insbesondere über den Augenblick der Erschöpfung desselben vollständig im Unklaren.

Zur Bestätigung des Gesagten dient auch Tabelle III. Als electrolysirende Kette wurden drei Bunsenelemente an-

nach

IV

235,7

210,0

210,2

210,0

207,3

194,5

177,0

136,5

17,0

12,5

11,2

10,1

—

6,1

J

II

6 211,5

3 185,6

3 185,2

6 185,8

6 184,0

6 172,2

8 166,1

3 116,5

0 10,5

5 8,9

0 8,0

rkt man

vierten

reicht e

in noch

Grösse J

gewendet. Die electromotorische Kraft des Bleiplattenpaares beträgt hier ursprünglich 2,27 Volt und sinkt nach fünf Minuten auf 0,55 Volt herunter.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor: Sowie die mit Superoxyd bedeckte Bleiplatte als die Trägerin der bedeutenden electromotorischen Kraft, so ist die mit Wasserstoff versehene Platte als die Urheberin des Verfalles derselben anzusehen. Nicht die Desoxydation der Superoxydplatte, sondern die Oxydation der metallischen Platte bewirkt die Entladung des Paares; während also der bei der Depolarisation ausgeschiedene Wasserstoff nicht hinreicht, das gesammte Superoxyd der einen Platte zu reduciren, genügt der entwickelte Sauerstoff, um das Metall der anderen Platte mit einer Schicht von Oxyd und wohl auch von Superoxyd zu bedecken. Denn nur durch diese letztere Annahme ist ein Erklärungsgrund für das bedeutende Anwachsen von e nach eingetretener Erschöpfung des Polarisationsstromes gefunden. Auch über den Beitrag, welchen die freien Gase zur electromotorischen Kraft eines Secundärelementes liefern, geben die Beobachtungen Aufschluss. Der Sauerstoff liefert einen Beitrag von 0,1 Volt, welcher schon nach einer halben Minute verschwunden ist. Der Wasserstoff scheint, nachdem er die gründliche Reinigung der Platte vollzogen, auch den Zweck zu erfüllen, den bei der Depolarisation sich bildenden Sauerstoff von dem Angriffe auf das Blei, so lange als sein Vorrath reicht, abzuhalten. Dafür spricht, dass e in den ersten Minuten entweder nur um ein Geringes ansteigt (Tab. I) oder bei reichlicherer Wasserstoffentwicklung vollständig unverändert bleibt (Tab. II und III). Von einer directen electromotorischen Thätigkeit des Wasserstoffes zeigen sich nur Spuren.

Phys. Inst. d. Univ. Graz.

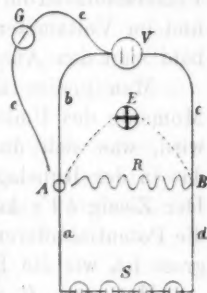
IV. Verfahren zur Bestimmung des Maximums der galvanischen Polarisation; von A. Föppl.

Die Anwendung der Compensationsmethode zur Bestimmung der Polarisation, welche bei der Electrolyse einer Flüssigkeit an den Electroden auftritt, ist, wie bekannt, nicht einwandfrei. Man hat daher vielfach bei neueren Versuchen electrostatische Methoden vorgezogen.

Die einfachste Anordnung des Versuchs ist im letzteren Falle die, den polarisirenden Strom zu öffnen und hierauf die Electroden mit den Quadranten eines Electrometers zu verbinden. Da aber immerhin einige Zeit vergeht, bis die Nadel des Electrometers in der neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe gekommen ist, und währenddessen die Polarisation rasch abnimmt, so können auch die hierbei gewonnenen Resultate nicht als die genauen Werthe der während der Dauer des Stromes auftretenden electromotorischen Gegenkraft angesehen werden.

Bei meinen Versuchen, die ich mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Geh. Rath Wiedemann in dem physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig ausführte, verwendete ich eine Methode, welche den zuletzt angeführten Uebelstand beseitigt. Im Nachfolgenden sei mir eine kurze Beschreibung derselben gestattet.

In beistehender Figur bedeutet S die den polarisirenden Strom liefernde Säule, V das Voltameter, also beispielsweise ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glas, in das zwei Platinplatten eintauchen. Während der ganzen Dauer des Versuchs ist S mit V durch die Drähte $a\ b\ c\ d$ zu einem geschlossenen Stromkreise verbunden. Die Drähte a und b hängen bei A durch einen Quecksilbernafp zusammen, während c und d in dem Knotenpunkte B mit dem einen Ende des Widerstandes R verlöthet sind. Das andere Ende von R kann (durch



einen Commutator, Interruptor oder dergleichen) in den Quecksilbernapf *A* eingetaucht werden, so jedoch, dass gleichzeitig hiermit auch das bis dahin freie Ende des Drahtes *e* in denselben eintaucht. Das andere Ende von *e* ist, wie die Figur zeigt, mit der nächstgelegenen Electrode von *V*, resp. dem dahin führenden Drahte *b* verbunden. In die Leitung *e* ist das Galvanometer *G* eingeschaltet. Ausserdem gehen von den Punkten *A* und *B* Drähte nach einem Electrometer *E*.

Zur Bestimmung der durch *S* in *V* hervorgerufenen Polarisation hält man den Stromkreis zwischen beiden geschlossen und taucht darauf die freien Enden von *R* und *e* (welche voneinander gut isolirt sein müssen) gleichzeitig in den Napf *A*. Dadurch werden zwei Stromverzweigungen geschaffen. Ist zunächst *R* verhältnissmässig gross, so geht ein gewisser Theil des von der Säule *S* ausgehenden Stromes durch die Verzweigung *R*, während der Rest weiter durch *V* in der früheren Richtung hindurchgeht. Auch dieser Rest vertheilt sich wieder nach den Kirchhoff'schen Sätzen auf die beiden parallel zu einander geschalteten Leitungszweige *b* und *e*.

Macht man dagegen *R* klein, so wird durch *R* nicht nur der ganze von der Säule *S* ausgehende, sondern auch noch ein durch die Polarisation von *V* hervorgerufener Polarisationsstrom fliessen, während in den Drähten *b* und *e* und im Voltameter *V* die Stromrichtung sich umkehrt, sobald man den Anschluss von *R* und *e* an *A* bewirkt.

Man justire nun *R* so, dass in dem Zweige *bVc* im Momente des Umlegens des Commutators der Strom zu Null wird, was sich durch Beobachtung des Galvanometers *G*, das in der Ruhelage verbleiben muss, leicht feststellen lässt. Der Zweig *bVc* kann aber nur dann stromlos sein, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Punkten *A* und *B* ebenso gross ist, wie die Polarisation der Platten in *V*.

Hat man *R* so gewählt, dass das Galvanometer im ersten Augenblicke nach der Schliessung keinen Stoss mehr in der einen oder anderen Richtung erhält, so wird es doch sehr bald einen stetig wachsenden Ausschlag nach jener Seite hin aufweisen, welche einen Strom durch das Volta-

meter in der früheren Richtung (des polarisirenden Stromes) anzeigt. Hiernach lässt sich beurtheilen, dass und wie schnell im gegebenen Falle die Polarisation der Platten abnimmt.

Nachdem R richtig eingestellt ist, kann man die Potentialdifferenz der Punkte A und B in aller Bequemlichkeit mit Hülfe des Electrometers bestimmen, während man den Strom fortwährend durch R hindurchgehen lässt. Der Voltameterzweig bVc kann während dieser Operation völlig ausgeschaltet werden.

Da sich ein völlig gleichzeitiges Anschliessen der freien Enden von R und e an den Napf A nicht erreichen lässt, keinesfalls aber e vor R angeschlossen werden darf, muss dafür gesorgt werden, dass stets e unmittelbar nach R mit A verbunden wird. Durch die einfachsten Vorrichtungen lässt es sich indessen erreichen, dass die dazwischen liegende Zeit nicht mehr als 0,001 bis 0,002 Sec. beträgt. Der für die Polarisation gefundene Werth bezieht sich also auf einen Zeitpunkt, der um so viel hinter dem Aufhören des primären Stromes liegt.

Freilich liegen dem hier beschriebenen Verfahren zwei Voraussetzungen zu Grunde, die auch nicht in aller Strenge erfüllt sein werden. In der Zeit vom Beginne des Stromes in R bis zum Messen der zwischen A und B auftretenden Potentialdifferenz dürfte sich nämlich, damit diese constant bleibe, weder die electromotorische Kraft der primären Säule, noch der Widerstand in den einzelnen Theilen des Stromkreises ändern.

Man bemerkt aber leicht, dass nach Einschalten des Widerstandes R der durch die primäre Säule gehende Strom sich zwar etwas, immerhin aber nur wenig verstärkt. Es ist nämlich:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{a + S + d}{a + S + d + b + c + V},$$

wobei J und J_1 die nachher und vorher auftretenden Stromintensitäten und die Buchstaben auf der rechten Seite die Widerstände der gleichbezeichneten Theile der Leitung bedeuten. Es hat aber keine besondere Schwierigkeit, den

Bruch auf der rechten Seite der Einheit ziemlich nahe zu bringen. Nimmt man für die primäre Säule Bunsen'sche Elemente, so wird die geringe Erhöhung der Stromdichte die electromotorische Kraft und ebenso den Widerstand der Säule nicht wesentlich beeinflussen.

Bei der Construction des Widerstandes R hat man allerdings dafür zu sorgen, dass die nach Einschalten desselben eintretende Erwärmung nicht so erheblich werde, um in uncontrolirbarer Weise den Widerstand sehr zu erhöhen. Durch Verwendung genügend dicker und langer Drähte lässt sich das immer erreichen.

Besonders zu achten hat man darauf, dass die Drähte der Leitungszweige b und c von möglichst gleichartigem Materiale genommen werden. Beim ersten Aufbaue hatte ich darauf nicht genügend geachtet und konnte so lange keine constanten Resultate erhalten, bis ich erkannte, dass eine thermoelectrische Kraft in dem Kreise be die Ursache der Störungen war. So gering diese auch sein mag im Vergleiche zu der zu messenden Polarisaton, so ist sie doch nicht unerheblich im Vergleiche zu dem Potentialgefälle, welches im Stromkreise $bVcR$ auf den Theil b entfällt.

Nehmen wir etwa an, dass R zu klein gewählt sei, dass also ein Polarisationsstrom zu Stande komme, so kann trotzdem die Galvanometernadel auf Null zeigen, wenn die thermoelectrische Differenz im Kreise be gleich:

$$\frac{II - \Delta P}{b + V + c} \cdot b$$

ist, worin II die Polarisaton, ΔP die Potentialdifferenz zwischen A und B und die übrigen Buchstaben die betreffenden Leitungswiderstände bedeuten. Da V viel grösser als b sein wird, so ergibt sich hieraus, dass in der That schon eine geringe thermoelectrische Kraft einen erheblichen Fehler verursachen kann.

Man wird leicht die nahe Verwandtschaft der hier dargestellten Methode mit der Compensationsmethode bemerken, aus der sie in der That auch hervorgegangen ist. Bei der einen wie bei der anderen liegt der Gedanke zu Grunde, zwei verschiedene Stromkreise zu bilden, die eine Seite

(hier R) gemeinsam haben, und den Widerstand dieser gemeinsamen Seite so zu reguliren, dass der Strom in dem einen Kreise zu Null wird. Aus der Länge des hierzu nöthigen Drahtes im einen Falle oder durch directes Messen der Potentialdifferenz im anderen wird dann auf die Grösse der zu messenden electromotorischen Kraft geschlossen.

Auch bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, den Herren G. Wiedemann und E. Wiedemann meinen besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung auszusprechen, zu der sie stets bereit waren, und durch welche ich in meinen Arbeiten sehr gefördert wurde.

V. Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen; von A. Kundt.

Zweite Mittheilung.

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, math.-phys. Cl., vom 26. Nov. 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. II Fig. 7.)

Abhängigkeit der Drehung von der Intensität des Magnetfeldes.

In meiner ersten Mittheilung über die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen, Cobalt und Nickel habe ich gezeigt, dass diese Metalle ein positives Drehvermögen besitzen. Die Drehung ist im Vergleich zu derjenigen, welche andere magnetische oder diamagnetische Substanzen zeigen, ausserordentlich gross. Am Schluss habe ich bereits auf einige weitere Fragen, die sich an die bisherigen Versuche anschliessen, hingewiesen. Die wichtigste derselben schien mir die nach der Abhängigkeit der Drehung von der Stärke der magnetischen Kräfte zu sein. Man nimmt an, dass bei einer diamagnetischen und einer schwach magnetischen Substanz die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene für eine bestimmte Wellenlänge und bestimmte Länge der durchstrahlten Schicht in

einem homogenen magnetischen Feld proportional ist der Componente der magnetischen Kraft nach der Richtung der Strahlen, oder wenn diese mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammenfallen, proportional der Intensität des Magnetfeldes. Die Drehung, welche die Längeneinheit einer Substanz in einem Feld von der absoluten Intensität Eins hervorbringt, wenn die Lichtstrahlen und Kraftlinien dieselbe Richtung haben, hat man die Constante der Drehung dieser Substanz oder die Verdet'sche Constante derselben genannt. Ebenso wie die Drehung ist auch, soweit bisher die Versuche reichen, der in einem diamagnetischen oder schwach magnetischen Medium inducirte Magnetismus den magnetisirenden Kräften proportional, mithin kann man auch kurz sagen, es ist für diese Körper die Drehung auf jedem Wegelement proportional der nach demselben geschätzten Componente des magnetischen Moments an dem betreffenden Ort.

Für Eisen, Cobalt und Nickel ist aber der inducirte Magnetismus nicht proportional der magnetisirenden Kraft, sondern wächst, wenigstens beim Eisen, zuerst schneller als diese, dann langsamer, um endlich bei einer bestimmten magnetisirenden Kraft einen Maximalwerth zu erreichen, der bei weiterem Anwachsen der ersteren constant bleibt.

Es fragt sich, ist die Drehung im Eisen der jeweiligen Magnetisirung desselben oder der magnetisirenden Kraft proportional? Wie von vornherein zu erwarten war, zeigten die Versuche bald, dass die Drehung nicht der magnetisirenden Kraft proportional blieb, sondern mit Anwachsen dieser einen Grenzwert erreicht, der nicht überschritten wurde. Damit verliert die Verdet'sche Constante für Eisen ihre Bedeutung. Man kann auch nicht mehr, wie ich es in meiner ersten Mittheilung gethan habe, von einer specifischen Drehung des Eisens sprechen, wenn man unter dieser Bezeichnung ein für alle magnetisirenden Kräfte constantes Verhältniss der Drehung im Eisen zu derjenigen in einer anderen Substanz, etwa Wasser oder Schwefelkohlenstoff, versteht.

Das Vorhandensein eines Maximalwerthes der Drehung

einer Eisenschicht gibt aber Veranlassung, eine andere Constante einzuführen. Sollte sich durch die Versuche ergeben, dass bei verschiedenen dicken Eisenschichten der Maximalwerth der Drehung proportional ist der durchstrahlten Schicht, so ist der Quotient aus der Maximaldrehung und der Dicke der drehenden Schicht, d. h. die Maximaldrehung, welche auf die Längeneinheit erfolgt, jedenfalls als ein das magnetooptische Verhalten des Eisens charakterisirender Werth zu betrachten. Es wird unten angegeben, inwieweit die Versuche bisher berechtigen, eine Proportionalität zwischen Schichtendicke und Drehung anzunehmen. — Ausserdem schien es mir wichtig, zu untersuchen, wie mit wachsender Intensität des Feldes die Drehung im Eisen bis zum Maximum zunimmt, und bei welcher Intensität des Feldes das Maximum erreicht wird. Ausgedehntere Versuche habe ich bisher nur mit Eisen anstellen können: Nickel und Cobalt verhalten sich im allgemeinen wie Eisen; um die Unterschiede im Verhalten der drei Metalle genau festzustellen, bedürfte es weiterer Versuchsreihen, da die Versuche sich indess bequem nur mit Sonnenlicht anstellen lassen, müssen dieselben auf den Sommer verschoben werden.

Ich erlaube mir daher, im Anschluss an meine erste Mittheilung die bisher erhaltenen Resultate der Academie nachfolgend vorzulegen. An diese Mittheilung knüpfe ich sodann noch einige Bemerkungen über das negative Drehvermögen der Lösungen magnetischer Salze.

Anordnung der Versuche.

Die Eisenschichten wurden, wie früher angegeben, galvanoplastisch auf platinirtem, durchsichtigem Glas hergestellt. Das zu benutzende Glas erhielt ich von Hrn. Lohmann in Berlin, der mir grössere Platten ganz dünnen Glases, wie es für Mikroskopdeckgläser benutzt wird, platinirte. Das Glas mit Platin drehte ohne Eisenschicht in den stärksten von mir benutzten Feldern nur zwischen 20 und 30 Minuten. Der benutzte Electromagnet war, wie früher, ein Ruhmkorff'scher gewöhnlicher Construction. Den Strom für denselben lieferte eine Gramme'sche Maschine. Die Strom-

intensität wurde durch eingeschaltete Widerstände geändert. Das Feld zwischen den conischen Polen des Electromagnets ist in grösserer Ausdehnung durchaus nicht als homogen zu betrachten; in dem kleinen Raum zwischen den beiden Durchbohrungen der Pole ist die Intensität des Feldes aber hinreichend gleichmässig, und dieser kleine Raum kommt lediglich zur Verwendung.

Um die Stärke des Feldes zu erhalten, wurde jedesmal die Drehung der Polarisationssebene in einem bestimmten Stück Glas gemessen. Ist einmal das Drehvermögen dieses Glasstückes mit der Drehung in Wasser oder CS_2 verglichen, so ist mit Hülfe der Verdet'schen Constante für diese Medien die Stärke des Magnetfeldes in jedem Fall in absolutem Maass zu berechnen.

Das betreffende Glasstück und der zu untersuchende Eisenspiegel befanden sich vertical übereinander auf einem unter den Polen fest angebrachten Stativ, welches allseitige leichte Justirung der Platten erlaubte. Mit Hülfe eines kleinen Triebes mit Zahnstange konnte ohne Verrückungen schnell und leicht hintereinander bald das Glas, bald der Eisenspiegel zwischen die Pole gebracht werden. Dabei war dafür gesorgt, dass in einer Versuchsreihe immer genau wieder dieselbe Stelle der Eisenschicht zwischen die Pole kam. Diese Vorsicht ist nöthig, da die benutzten Spiegel an verschiedenen Stellen oft ziemlich erheblich verschiedene Dicke besaßen. Selbstverständlich wurde ausserdem noch die Drehung in einem Theil des platinirten Glases bestimmt, welcher nicht mit Eisen belegt war, und wurde diese Grösse dann von der Drehung abgezogen, welche das mit Eisen bedeckte Glas gab, um die Drehung im Eisen allein zu erhalten.

Als Lichtquelle diente die Sonne, deren Strahlen vor dem Eintritt in den polarisirenden Nicol durch ein rothes Glas gingen. Die Mitte der durch das Glas in erheblicher Intensität gehenden Strahlen entsprach ziemlich genau der Fraunhofer'schen Linie C.

Für die Bestimmung der Intensität des Feldes in absolutem Maass dienten die folgenden Daten. Die Glasplatte,

in welcher die Drehung beobachtet wurde, hatte eine Dicke von 0,3651 cm. Das Verhältniss der Drehung in diesem Glase zu derjenigen in einer gleich dicken Wasserschicht ergab sich gleich 1,240. Wird die Verdet'sche Constante für Wasser und Natronlicht in Winkelwerth nach Hrn. Arons gleich 0,01295 Minuten genommen, und nimmt man das Verhältniss der Drehung des Wassers für die Linie *C* zu derjenigen für *D* nach Verdet gleich 0,8, so ergibt sich als Verdet'sche Constante für das benutzte Glas und rothes Licht in Winkelmaass 0,01285'.

Bei den Versuchen wurde in dem Glas immer die doppelte Drehung bei Stromumkehr bestimmt, es entspricht mithin für das 0,3651 cm dicke Glas ein Grad Drehung bei Stromwechsel einem Feld von 6391 oder abgerundet von $6400 \text{ cm}^{-1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$. Mit dieser Zahl sind aus den in Glas beobachteten Drehungen im Folgenden die absoluten Intensitäten des magnetischen Feldes zwischen den Polen berechnet worden.

Die Beobachtungen.

Die folgende Tabelle enthält die mit drei Spiegeln verschiedener Dicke angestellten Beobachtungen.

Ich bemerke dazu, dass die Maximaldrehung der Spiegel Nr. III noch nicht die grösste ist, die ich überhaupt beobachten konnte. War das Sonnenlicht recht intensiv, so liessen noch Eisenschichten hinreichend Licht für die Beobachtung durch, welche so dick waren, dass ich eine Maximaldrehung von etwa 12° erhielt.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Drehung im Eisen von der Intensität des magnetischen Feldes.

Drehung in Glas in Graden	Intensität des magnetischen Feldes Dimension: $\text{cm}^{-1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$	Drehung in Eisen in Graden
Spiegel Nr. I.		
0,69°	4420	1,72°
1,26	8060	2,47
2,20	14100	4,41
2,89	18500	4,45
4,71	30100	4,36
		13°

Drehung in Glas in Graden	Intensität des magnetischen Feldes Dimension: $\text{cm}^{-1/2} \text{gr}^{1/2} \text{sec}^{-1}$	Drehung in Eisen in Graden
Spiegel Nr. II.		
0,64°	4100	2,40°
1,06	6780	4,15
2,99	19100	7,98
3,22	20600	7,54
4,46	28500	7,48
Spiegel Nr. III.		
0,72°	4610	3,58°
1,47	9410	6,34
2,18	14000	8,82
2,85	18200	9,67
4,56	29200	9,71

In der Fig. 7 Taf. II sind die Zahlen obiger Tabellen graphisch aufgetragen.

Die Maximaldrehung der Längeneinheit.

Für sechs Spiegel wurde die Dicke der galvanoplastischen Eisenschicht durch Wägung bestimmt, um die Maximaldrehung für die Längeneinheit der durchstrahlten Schicht zu erhalten. Man kann nicht darauf rechnen, diesen Werth sehr genau zu bekommen, denn obgleich die Wägungen möglichst sorgfältig mit zwei verschiedenen Wagen ausgeführt wurden, bleibt die genaue Ermittlung der sehr kleinen Gewichts-differenzen doch immer etwas unsicher. Das Gewicht der zwischen 6 und 10 qcm grossen Eisenschichten betrug nur zwischen 0,275 und 1,35 mg. Sodann haben die galvanoplastischen Ueberzüge sehr selten an allen Stellen gleiche Dicke. Man erhält durch die Wägung also nur die mittlere Dicke der Schichten, nicht diejenige der Stellen, an denen die optische Beobachtung vorgenommen wird. Um den hieraus entspringenden Fehler, der sehr bedeutend sein kann, wenigstens etwas zu mindern, wurde bei den meisten gewogenen Spiegeln die Maximaldrehung an verschiedenen Stellen derselben bestimmt und aus den erhaltenen Werthen das Mittel genommen. Die zweite Columnne der folgenden Tabelle 2 enthält diese Mittelwerthe, die erste die durch Wägung bestimmte Dicke der Eisenschicht, und die dritte die

Werthe, welche die Division der Zahlen der zweiten Columne durch die der ersten ergibt.

Tabelle 2.

Maximaldrehung beim Durchgang des Lichtes durch Eisen.

Dicke der Eisenschicht in Centimetern	Beobachtete Maximaldrehung in Graden	Maximaldrehung für ein Centimeter in Graden
0,000 004 19	1,66°	396 000°
0,000 005 92	2,00	338 000
0,000 007 59	3,20	422 000
0,000 010 25	4,97	485 000
0,000 011 48	5,38	467 000
0,000 021 23	8,51	401 000

Mittel: 418 000°

Die Werthe für die Drehungen der Längeneinheit weichen aus den oben angegebenen Gründen stark voneinander ab, es ist indessen eine Abhängigkeit derselben von der Dicke der Schicht nicht zu erkennen, und ist jedenfalls in erster Annäherung die Maximaldrehung der durchstrahlten Schicht proportional zu setzen. Das Mittel der Werthe der dritten Columne ist 418 000°.

Es ist also die einfache Drehung in einem Centimeter Eisen, welches bis zum Maximum magnetisirt ist, abgerundet gleich:

$$200\,000^{\circ},$$

oder die Maximaldrehung beträgt im Bogenmaass in 0,01 mm etwas mehr als π .

Dieses Maximum der Drehung wird erreicht, wie die Zahlen der Tabelle 1 und die Curven zeigen, in einem Felde von ungefähr $20000\text{ cm}^{-1/2}\text{ gr}^{1/2}\text{ sec}^{-1}$. Bei Vergrösserung der Intensität des Feldes steigt die Drehung nur noch unmerklich.

Von Wichtigkeit wäre es gewesen, ebenso wie die Drehung, das magnetische Moment der Eisenschichten als Function des Feldes zu bestimmen, um zu sehen, ob und wie weit wirklich die Drehung der Magnetisirung proportional ist. Ich habe bisher keine einfache Methode finden können, den Magnetismus der Eisenschichten in der Lage, in welcher sie sich für Beobachtung der Drehung zwischen den Polen be-

finden, zu bestimmen. Hängt man die Spiegelchen so zwischen den Polen auf, dass ihre Längsrichtung mit den magnetischen Kraftlinien zusammenfällt, und mithin die Normale auf die spiegelnde Fläche zu den Kraftlinien senkrecht ist, so ist die Bestimmung des magnetischen Moments nicht schwierig. Versuche, die in meinem Laboratorium ausgeführt werden, ergeben, dass in diesem Fall schon in einem Feld von etwa 2000 das Maximum des magnetischen Moments auftritt. Aus der Magnetisirung der Spiegel in axialer Lage, bei der die Spiegel longitudinal magnetisirt werden, lässt sich aber nichts schliessen über diejenige, welche eintritt, wenn die Spiegel, wie bei Beobachtung der Drehung, sich in äquatorialer Lage befinden, also transversal magnetisirt werden.

Der Magnetismus des Eisens wächst ferner bekanntlich anfangs schneller, als die magnetisirenden Kräfte. Ob das Gleiche für die Drehungen gilt, lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Der Verlauf der Curven, welche die Beobachtungen mit den Spiegeln I und II ergeben, scheint auf das Vorhandensein eines Wendepunktes in dem aufsteigenden Ast hinzudeuten, doch bedürfte es, um das Vorhandensein eines solchen sicher nachzuweisen, weiterer Versuche.

Reflexion des Lichtes.

Auch bei senkrechter Reflexion des Lichtes von einem magnetisirten Eisenspiegel ist die Drehung der Intensität der magnetisirenden Kräfte nicht proportional, sondern erreicht beim Wachsen letzterer einen Maximalwerth. Ich gebe nachstehend eine Beobachtungsreihe mit dem oben mit Nr. III bezeichneten Spiegel. Die Beobachtungen geschahen in der in meiner ersten Mittheilung angegebenen Weise, nur wurde statt der unter 45° geneigten Glasplatte ein durchbohrter Metallspiegel benutzt, wie es dort auch schon angegeben ist. Die Intensität des Feldes wurde wie oben durch Beobachtung der Drehung in der Glasplatte gemessen.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Drehung von der Intensität des magnetischen Feldes bei Reflexion des Lichtes von Eisen.

Drehung in Glas	Intensität des magnetischen Feldes	Drehung am Eisen
Spiegel Nr. 3.		
0,78°	4990	-0,27°
1,68	10800	-0,55
2,59	16600	-0,62
3,10	19800	-0,66
4,73	30300	-0,67

Man sieht, dass ebenfalls bei einem Feld von etwa 20000 die Drehung ihren Maximalwerth erreicht. Die Zahlen der Tabelle sind gleichfalls in der Fig. 7 aufgetragen.

Ich habe noch zahlreiche andere Versuche über die Drehung bei Reflexion angestellt, auf die ich hier aber nicht eingehen will. Hervorheben will ich nur, dass der Maximalwerth der Drehung bei senkrechter Reflexion einmal von der Dicke der benutzten Spiegel, dann aber in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit derselben abhängt.

Die Spiegel sind häufig mit einer sehr dünnen Oxydschicht überzogen. Diese Schicht, die für den Durchgang des Lichtes ohne Bedeutung ist, kann die Drehung bei der Reflexion erheblich modificiren. Ich habe mich hiervon direct überzeugt, indem ich Eisen-, Cobalt- und Nickelspiegel „anlaufen“ liess, d. h. durch Erwärmen eine Oxydschicht auf denselben erzeugte. Man erhält leicht jede gewünschte „Anlassfarbe“. Solche angelassene Spiegel zeigen bei senkrechter Reflexion des Lichtes, wenn sie magnetisirt werden, die mannigfachsten Erscheinungen. Zuweilen tritt eine sehr starke Drehung der Polarisationssebene ein, zuweilen ist das reflectirte Licht stark elliptisch, sodass beim Drehen des analysirenden Nicols nur unbedeutende Helligkeitsdifferenzen auftreten. Wird durch Erwärmen die Eisenschicht in ihrer ganzen Dicke in Oxyd verwandelt, so wird überhaupt keine Drehung mehr beobachtet.

Dies complicirte Verhalten der oberflächlich oxydirten Spiegel erklärt sich folgendermassen. Die das Metall be-

deckende Oxydschicht ist durchsichtig und dreht die Polarisationssebene des durchgehenden Lichtes nicht merklich. Ein Theil des normal auffallenden geradlinigen Lichtes wird an der Vorderfläche der Oxydschicht reflectirt, ein zweiter Theil wird an der Grenzfläche von Oxyd und Metall reflectirt. Bei dieser Reflexion tritt die magnetische Drehung der Polarisationssebene ein. Beide reflectirten Strahlenpartieen interferiren nach der Reflexion miteinander. Der Schwingungszustand, welcher aus der Interferenz resultirt, hängt ab einmal von dem Gangunterschied, den die beiden Strahlen durch die Oxydschicht erhalten haben, zweitens von der Drehung, die die Polarisationssebene des einen interferirenden Bündels an der Grenzschicht von Oxyd und Metall erfahren hat. Es ist leicht ersichtlich, dass, selbst bei kleiner electromagnetischer Drehung der Polarisationssebene und beliebig gewähltem Gangunterschied, sehr verschiedene Schwingungszustände des reflectirten interferirenden Lichtes resultiren können. Will man aus Versuchen über Drehung bei Reflexion des Lichtes von electrolytisch hergestellten Spiegeln allgemeine Schlüsse ziehen, so bedarf es mithin der grössten Vorsicht, da sehr dünne Oxydschichten die Resultate schon erheblich beeinflussen können.¹⁾

1) Hr. Hurion gibt an (Journ. de Phys. 1884. p. 360, Beibl. 8. p. 877), dass auch bei der Reflexion von Wismuth zwischen Magnetpolen die Polarisationssebene des Lichtes in demselben Sinne, wie bei Reflexion von Eisen gedreht werde. Hr. Righi (Ann. de chim. et de phys. (6) 4. p. 443. 1885) hat eine solche Drehung bei sorgfältigen Versuchen nicht constatiren können. Auch ich habe bei der Reflexion von electrolytisch niedergeschlagenen Wismuthspiegeln nie eine Drehung der Polarisationssebene beobachten können. Ich will übrigens bemerken, dass Hr. Hurion etwas für seine Versuche durchaus nicht Unwesentliches übersehen hat. Bei der Beobachtung der Reflexion geht das Licht, nachdem es das Glas, auf welchem sich das Wismuth befindet, zweimal durchlaufen hat, durch eine unter 45° zu den Strahlen geneigte Glasplatte. Bei diesem Durchgang wird die Polarisationssebene entsprechend den Fresnel'schen Formeln gedreht (cf. meine Bemerkung Wied. Ann. 23. p. 239. 1884). Bei der Beobachtung der Drehung der Polarisationssebene beim einfachen Durchgang des Lichtes durch das Glas, auf welchem sich das Wismuth befindet, fällt die Veränderung der Polarisationssebene durch das geneigte Glas weg. In wie weit hierdurch die von Hrn. Hurion gegebenen Zahlen

Bemerkung über die negative Drehung der Lösungen
magnetischer Salze.

Als Verdet nachgewiesen hatte, dass concentrirte Eisenchloridlösungen eine negative Drehung zeigen, d. h. eine Drehung, deren Richtung entgegengesetzt derjenigen ist, welche eine diamagnetische Substanz in dem betreffenden magnetischen Felde zeigen würde, und dass eine Anzahl Salze magnetischer Metalle wenigstens die positive Drehung des Lösungsmittels vermindern, schien bezüglich der electromagnetischen Drehung ein Gegensatz zwischen magnetischen und diamagnetischen Substanzen aufgefunden, der für unsere Anschauungen über das Wesen des Magnetismus und Diamagnetismus nicht ohne Bedeutung sein konnte. Darauf bezüglich sagt Maxwell, nachdem er das negative Drehvermögen des Eisenchlorids besprochen hat:

This shews that the difference between ferromagnetic and diamagnetic substances does not arise merely from the magnetic permeability being in the first case greater and in the second less than that of air, but that the properties of the two classes of bodies are really opposite.¹⁾

Er fügt freilich gleich hinzu, dass nicht alle magnetischen Substanzen negativ, und alle diamagnetischen positiv drehen; das neutrale chromsaure Kali, welches diamagnetisch ist, zeigt z. B. negatives moleculares Drehvermögen.

Die obige Schlussfolgerung Maxwell's und alle Bestrebungen, das negative Drehvermögen einer Anzahl von Salzen magnetischer Metalle durch die negative Drehung der in ihnen enthaltenen magnetischen Atome zu erklären, sind durch den Nachweis, dass Eisen, Cobalt und Nickel selbst positiv drehen, hinfällig geworden. Um so auffallender bleibt der Gegensatz im Verhalten der Eisensalze zu dem des Eisens.

beeinflusst werden, lässt sich nicht übersehen, da die Lage der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes und der Brechungsexponent der Glasplatte nicht angegeben sind.

1) Maxwell, Electricity and Magnetism. Second Edition. 2. p. 412.

Ich möchte nun hier auf eine Thatsache hinweisen, die vielleicht später zum Ausgangspunkt einer Erklärung der electromagnetischen Drehung in den Salzen dienen kann.

Alle bisher untersuchten chemisch einfachen Körper, seien sie stark magnetisch oder stark diamagnetisch, zeigen positive electromagnetische Rotation; negative Drehung geben nur chemisch zusammengesetzte Körper.

Von Elementen, für die positive Drehung constatirt ist, führe ich die folgenden elf an: Fe, Co, Ni, Br, Se, S, P, C (Diamant), O, N, H. Die Reihe enthält die am stärksten magnetischen Elemente und stark diamagnetische, wie Schwefel und Selen. Für die anderen Elemente ist der Sinn der Drehung nicht ermittelt und wird für den grössten Theil derselben, da sie sehr undurchsichtig sind und voraussichtlich nur geringes Drehungsvermögen besitzen, auch kaum experimentell festzustellen sein. Negative Drehung zeigen ferner nur solche chemische Verbindungen, in denen Atome stark magnetischer Elemente enthalten sind, wie Eisensalze u. s. w. Es ist daher allerdings zu vermuthen, dass diese Atome das Bedingende für die negative Drehung sind. Solange wir aber durchaus keine Kenntniss davon haben, wie eine magnetisirende Kraft auf die einzelnen Atome eines Molecüls wirke, wie die Atome im Molecül sich gegenseitig magnetisch beeinflussen, wird auch nichts Bestimmtes über die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationssebene von der Zusammensetzung der Körper ausgesagt werden können.

VI. Electromagnetische Drehung natürlichen Lichts; von L. Sohncke.

1. Auseinandersetzung der Aufgabe. Andeutung ihrer Lösung.

Seit Faraday's grosser Entdeckung der Drehung der Polarisationsebene durch electromagnetische Kräfte ist diese Erscheinung nach mancherlei Richtungen hin weiter verfolgt worden; und gerade die neueste Zeit hat wieder wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiete gebracht. Indessen ist, soviel mir bekannt, bei allen einschlägigen Untersuchungen immer nur die Wirkung der electromagnetischen Kräfte auf polarisirtes Licht untersucht worden, während die Frage nicht gestellt oder wenigstens nicht beantwortet zu sein scheint, ob jene Kräfte auch auf unpolarisirtes, natürliches Licht eine nachweisbare Wirkung üben.¹⁾ Die Beantwortung dieser Frage bildet den Inhalt des Folgenden.

Der Gedankengang, welcher für die Anordnung der betreffenden Versuche massgebend war, ist dieser. Bekanntlich interferiren zwei aus derselben Quelle stammende geradlinig polarisirte Lichtstrahlen, welche unter hinreichend spitzem Winkel zusammentreffen, auf's Vollkommenste, wenn sie parallel polarisirt sind, — denn in diesem Falle ertheilen beide dem ergriffenen Theilchen Bewegungsantriebe, die beinahe oder gänzlich in eine und dieselbe Gerade gerichtet sind —; sie interferiren dagegen gar nicht, wenn sie senkrecht aufeinander polarisirt sind.

Natürliche, aus ein und derselben Quelle stammende Lichtstrahlen verhalten sich bezüglich der Interferenz vollständig wie parallel polarisirte. Daraus scheint zu folgen, dass auch hier die beiden zusammentreffenden Strahlen das ergriffene Theilchen in jedem Moment beinahe oder gänzlich längs einer und derselben Geraden antreiben. In der That: fasst man natürliches Licht als solches auf,

1) Nur in der ganz kürzlich erschienenen Arbeit von de W. B. Brace, Wied. Ann. 26. p. 576. 1885 ist die Frage gelegentlich berührt, aber nicht erledigt.

dessen Polarisationssebene in sehr kurzer Zeit alle möglichen Stellungen durchläuft, so sind die zusammentreffenden Strahlen, die ja bei den Interferenzversuchen nie sehr grosse Wegunterschiede besitzen, in jedem Moment als parallel polarisirte ansehbar. Aber auch bei der allgemeineren Vorstellung, derzufolge das natürliche Licht elliptisch polarisirtes mit stets wechselnder Lage der grossen Ellipsenaxe sei, kommt man für jede der beiden geradlinigen, senkrecht aufeinander schwingenden Componenten, durch welche man die elliptische Schwingung ersetzen kann, zu demselben Ergebniss.

Es ist nun einleuchtend, dass zwei natürliche Lichtstrahlen ihre Interferenzfähigkeit verlieren müssen, wenn es gelingt, durch electromagnetische Kräfte die Schwingungsrichtung (resp. die grosse Ellipsenaxe) des einen um 90° gegen die des anderen zu drehen, denn in diesem Falle verhalten sich die beiden Strahlen so wie zwei senkrecht aufeinander polarisirte. Auf diesem Wege lässt sich also Entscheidung darüber herbeiführen, ob natürliches Licht in analoger Weise wie polarisirtes, durch electromagnetische Kräfte beeinflusst wird.

Entsprechend dem Verfahren, durch welches Fresnel und Arago bei ihren grundlegenden Versuchen die Bedingungen der Interferenz polarisirten Lichtes studirt haben, lasse man natürliches Licht durch einen schmalen Spalt auf einen nicht zu nah aufgestellten Schirm mit zwei sehr nahen, dem ersteren Spalt parallelen Spalten fallen. Hinter diesem Schirme sind zwei congruent gestaltete Körper aus ein und derselben geeigneten Substanz aufgestellt (etwa zwei gleiche Röhren voll Schwefelkohlenstoff oder zwei gleiche langgestreckte Parallelepipeda Faraday'schen Glases), sodass das durch den einen Spalt gedrungene Strahlenbündel den einen Körper durchsetzt, das durch den anderen Spalt gedrungene Bündel den anderen. Um aber in jedem der beiden Körper für sich electromagnetische Drehung hervorrufen zu können, stelle man sie nicht unmittelbar nebeneinander, sondern ziehe — aus der anfänglich genau symmetrischen Stellung — den einen um mehr als seine eigene Länge parallel mit sich zurück, so jedoch, dass die beiden vorher in Berührung ge-

wesenen Flächen auch nachher in einer und derselben verticalen Ebene liegen, welche mitten zwischen den zwei Parallelspalten hindurchgeht und den als Lichtquelle dienenden Spalt in sich fasst (s. Fig. 1). Bei sorgfältiger Aufstellung

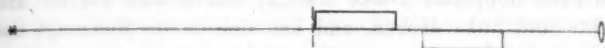


Fig. 1.

müssen auch jetzt noch deutliche Interferenzstreifen in der Nähe jener Verticalebene zu sehen sein; sie werden mit einer Lupe beobachtet. Wenn man nun jeden der beiden Körper mit einer Drahtrolle umgibt und einen Strom von hinreichender Stärke so durch die Rollen schickt, dass bei Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes die Polarisationssebene in dem einen Körper um 45° nach links, in dem anderen ebensoviel nach rechts gedreht würde, so müssen auch bei Anwendung natürlichen Lichtes die Interferenzstreifen vollständig verschwinden, falls das natürliche Licht in entsprechender Weise wie das polarisirte durch electromagnetische Kräfte beeinflusst wird.

Andere Vorrichtungen, z. B. der sonst so vortreffliche Interferenzrefractor von Jamin, dürfen im vorliegenden Falle nicht zur Erzeugung der Interferenzen benutzt werden, weil durch die dabei erforderlichen Reflexionen das Licht aufhören würde, vollständig unpolarisirt zu sein.

Als ich vorstehenden Gedankengang gelegentlich Hrn. Prof. Abbe mittheilte, erfuhr ich von ihm, dass er schon vor einer längeren Reihe von Jahren bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Abbildung nicht leuchtender Körper im Mikroskop ganz entsprechende Ueberlegungen angestellt hat, die sich allerdings nicht auf die electromagnetische, sondern lediglich auf die natürliche Drehung (des Quarz u. s. f.) bezogen. Damals hat Hr. Abbe beobachtet, dass, wenn man in den Gang des einen von zwei interferirenden Strahlenbündeln einen Rechtsquarz, in den Gang des anderen Bündels einen gleich dicken Linksquarz, und zwar von 1,88 mm Dicke (wodurch die Polarisationssebene des mittleren Spectralgelb um etwa 45° nach rechts, resp. links gedreht wird) einschaltet,

die Interferenzstreifen verschwinden, und zwar nicht nur bei Anwendung polarisirten Lichtes, sondern ebensogut bei Anwendung natürlichen Lichtes. Zur Controle hat Hr. Abbe jene beiden Quarzplatten sodann durch andere von etwa doppelter Dicke ersetzt, welche also um 90° nach rechts und links drehen, und hat sich davon überzeugt, dass jetzt wieder Interferenzstreifen vorhanden waren.

Diese bisher unveröffentlichten Beobachtungen des Hrn. Abbe sind für die Vereinfachung der für meinen Zweck dienenden Versuche sehr wesentlich; denn augenscheinlich kann man jetzt einen Theil der Drehung des natürlichen Lichtes durch Quarzplatten hervorbringen, braucht also nicht so lange Stücke jener Substanzen anzuwenden, in denen das Licht der electromagnetischen Einwirkung unterliegen soll. Auch braucht der Strom jetzt weniger stark zu sein. Das schliesslich von mir gewählte Versuchsverfahren war aber doch noch ein wenig anders. Zum Verständniss desselben ist es nöthig, zunächst noch einige Folgerungen aus dem Abbe'schen Ergebniss zu ziehen.

2. Ein neuer Interferenzversuch mit natürlichem Licht.

Wenn von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgegangenes Licht durch zwei einander nahe parallele Spalte eines undurchsichtigen Schirmes geht, so besteht die hinter dem Schirm mit einer Lupe direct aufzufangende Interferenzerscheinung aus einer Reihe heller und dunkler Parallelstreifen. Es ist wichtig, zu bemerken, dass die Mitte der Erscheinung von einem hellen Streifen gebildet wird. Denn die in der Mitte zusammenkommenden Strahlen haben gleich lange Wege durch dasselbe Medium hindurch zurückgelegt, haben also keinen Phasenunterschied und verstärken sich demnach auf's Vollständigste.

Setzt man nun vor einen der zwei parallelen Spalte des Schirmes eine rechtsdrehende Quarzplatte von solcher Dicke, dass sie die Polarisationssebene geradlinig polarisirten gelben Lichtes um 90° nach rechts drehen würde; vor den anderen Spalt eine ebenso dicke linksdrehende Quarzplatte, so findet, wie erwähnt, nach Hr. Abbe's Bemerkung auch bei natür-

lichem Lichte Interferenz statt. Die jetzige Interferenzerscheinung muss aber, wie eine einfache Ueberlegung lehrt, von der vorher beobachteten verschieden sein. Die in der Mitte zusammentreffenden Strahlen haben zwar wieder gleich lange Wege zurückgelegt, sie sind aber infolge der entgegengesetzten Drehwirkung beider Quarzplatten in genau entgegengesetzter Phase, müssen sich also vernichten. Die Mitte der Erscheinung muss also von einem schwarzen Streifen eingenommen werden.

Diese Folgerung bestätigte sich durch die Beobachtungen auf's Vollständigste. Dieselben wurden unter sorgfältiger Abhaltung alles störenden Nebenlichtes abends oder im verdunkelten Zimmer bei Tage angestellt. Als Lichtquelle diente ein $\frac{1}{3}$ mm breiter Spalt, beleuchtet durch eine dicht hinter ihm stehende Gasflamme. Der Schirm mit den zwei Parallelspalten war 2,5 m davon entfernt. Diese beiden Spalten, von je $\frac{1}{4}$ mm Breite, waren durch einen undurchsichtigen Zwischenraum von 1 mm getrennt. Als Beobachtungslupe eignet sich eine von 15- bis 20facher Vergrößerung; sie muss mit einem Ocularmikrometer versehen sein. Bei verschiedenen Versuchen wurde sie in $\frac{3}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ m Entfernung hinter dem Schirme aufgestellt. Als Quarzplatten benutzt man am einfachsten den Doppelquarz eines Soleil'schen Saccharimeters, dessen eine Hälfte ja rechts, dessen andere Hälfte links dreht; seine Dicke von $3\frac{3}{4}$ mm ist so abgemessen, dass das mittlere Spectralgelb um 90° nach rechts oder links gedreht wird. Mir stand ein etwas dickerer Doppelquarz (von 4,13 mm Dicke) zur Verfügung, der nicht für das mittlere Gelb, sondern für die *D*-Linie die verlangte Drehung bewirkt (sie beträgt genauer $89,6^\circ$).

Auf der der Lichtquelle zugewandten Seite des Schirmes stellte ich den Doppelquarz mit verticaler Grenzfläche beider Hälften dicht vor den beiden Spalten auf, zunächst jedoch so, dass nur die eine Quarzhälfte vor beiden Spalten steht; dann ist die Interferenzerscheinung identisch mit derjenigen bei ganz fehlendem Quarz; nur ihre absolute Lage im Raum ist eine etwas andere, was von der nicht vollkommenen Parallelität beider Grenzflächen und vielleicht auch von ein

wenig schiefer Aufstellung herrührt. Verschiebt man den Quarz nun so, dass seine andere Hälfte vor beiden Spalten steht, so ändert sich weder die Interferenzerscheinung, noch ihre Lage im Raum. Die Erscheinung war folgende: Zu jeder Seite des mittleren weissen Streifens befindet sich ein intensiv schwarzer, dann folgt ein heller, dann ein dunkler mit schwach farbigen Rändern; die weiterhin folgenden Streifen sind schon sehr farbig und verschwommen. Bei einem Versuch deckte der helle Mittelstreif die Scalentheile 49 bis 51 des Ocularmikrometers, mochte nun nur der Rechtsquarz oder nur der Linksquarz vor beiden Spalten stehen. Das Ocularmikrometer wurde dabei durch ein passend gehaltenes Licht vorübergehend und nur eben hinreichend beleuchtet.

Sobald jetzt der Doppelquarz so verschoben wurde, dass seine Grenzlinie vor den undurchsichtigen Trennungstreifen der beiden Spalten zu stehen kam, änderte sich die Erscheinung mit einem plötzlichen Ruck. Die Scalentheile 49 bis 51 wurden jetzt durch einen dunkeln Streifen gedeckt, welcher jetzt die Mitte der Erscheinung bildete. Zu jeder Seite schloss sich ein heller, darauf ein schwarzer Streif an; erst die weiter folgenden erschienen farbiger und matter. Uebrigens ist diese ganze Erscheinung nicht völlig so deutlich wie die vorige; die hellen Streifen sind nicht ganz so hell, die dunkeln nicht ganz so dunkel, wie bei fehlendem Doppelquarz. Dies erklärt sich aus der grossen Verschiedenheit der Drehung des Quarz für die verschiedenen Farben.

War also vorher das Interferenzbild durch nur zwei absolut schwarze Streifen und einen hellen Mittelstreifen charakterisirt, so zeichnete es sich jetzt durch drei fast absolut schwarze aus, deren mittelster zugleich die Mitte der ganzen Erscheinung bildete.

Derartige Versuche habe ich viele und immer mit demselben Erfolge angestellt. Unter anderem wurden auch einmal die Lagen der aufeinander folgenden Streifen abgelesen. Als der Linksquarz vor beiden Spalten stand, lagen die Mitten dunkler Streifen bei den Scalenstrichen 45, 50, 55, 60. Genau an denselben Stellen lagen sie, als der Rechtsquarz

vor beiden Spalten stand. Als aber der Rechtsquarz vor den einen Spalt, der Linksquarz vor den anderen gestellt wurde, fanden sich genau bei den obigen Strichen die Mitten heller Streifen. Durch solche Beobachtungen ist die theoretisch zu erwartende Verschiebung der Streifen um einen halben Streifenabstand unzweifelhaft festgestellt.

Auch mit einem Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, welcher also die Polarisationssebene des mittleren Gelb um 45° nach rechts, resp. links dreht, machte ich analoge Versuche. Solange die eine Hälfte desselben vor beiden Spalten stand, zeigte sich die Erscheinung wie bei fehlendem Quarz, wenn auch an einer ein wenig anderen Stelle im Raume. Sobald aber die Grenzlinie beider Quarzhälften vor den Trennungstreifen beider Spalte gerückt wurde, verschwanden die Interferenzstreifen (Abbe'sche Erscheinung) und machten einer fast gleichförmigen Helligkeit Platz, in der nur sehr schwache Andeutungen von Farbstreifen zu bemerken waren.

Diese Versuche lassen sich auch leicht objectiv machen, sodass sie, wenn auch nicht von einer grossen Zuhörerschaft, so doch immerhin von mehreren Personen gleichzeitig gesehen werden können. Allerdings bringt es die Anwendung des Heliostatenspiegels mit sich, dass das angewandte Licht nun nicht mehr vollständig unpolarisirt ist. Etwa $2\frac{1}{2}$ m entfernt von dem vermittelt des Heliostaten beleuchteten Spalt (von $\frac{3}{4}$ mm Weite) stellte ich den Schirm mit zwei Parallelspalten auf. Letztere waren jetzt nur $\frac{1}{8}$ mm weit und standen $\frac{3}{4}$ mm voneinander ab. Auf der 4 m dahinter aufgestellten weissen Auffangfläche zeigte sich, wenn nur eine Quarzhälfte beide Spalten bedeckte, die gewöhnliche Erscheinung, wenn aber je eine Quarzhälfte vor einem Spalt stand, die geänderte Erscheinung, wobei die drei dunkeln Streifen einen etwas bläulichen Farbton hatten; und es liess sich beim Auffangen auf einer Scala auf's genaueste erkennen, dass in beiden Versuchen die hellen und dunkeln Streifen ihre Lage gerade vertauscht hatten. Auch das Verschwinden der Interferenz bei Anwendung des Doppelquarz von 1,88 mm Dicke zeigt sich objectiv sehr schön. Wie man erkennt, bieten diese Versuche, welche ja so äusserst wenig

Apparat erfordern, eines der einfachsten Hilfsmittel zum Nachweise der Grundlehren der Interferenz.

Würde man einen Doppelquarz von merklich geringerer Dicke als 1,88 mm anwenden, dessen Drehungen für Gelb also weniger als $\pm 45^\circ$ betrügen, so würden die Interferenzstreifen noch nicht verschwinden; ihre Lage würde mit derjenigen bei fehlendem Quarz übereinstimmen. Denkt man sich einen anfänglich sehr dünnen Doppelquarz an Dicke zunehmen, so müssen die Interferenzstreifen immer undeutlicher werden, bei der Dicke 1,88 mm ganz verschwinden, bei Ueberschreitung dieser Dicke wieder auftreten, zunächst zwar noch undeutlich, aber schon um den halben Abstand zweier dunklen Nachbarstreifen gegen ihre vorige Lage verschoben. Die Richtigkeit dieser Behauptungen, welche freilich wohl auch unmittelbar einleuchtet, ergibt sich strenger auf dem Wege der Rechnung.

Zu dem Zwecke denken wir zunächst geradlinig polarisiertes Licht angewandt. Die durch die beiden entgegengesetzt drehenden Quarzplatten gegangenen Strahlen treffen im Punkte

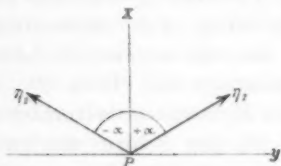


Fig. 2.

P unter sehr spitzem Winkel zusammen. Der Einfachheit halber wird angenommen, dieser Winkel sei nicht merklich von Null verschieden, dann können beide Strahlen in P senkrecht auf der Zeichnungsebene stehend gedacht werden. War

X die ursprüngliche Schwingungsrichtung, so sind die in P vorhandenen Schwingungsrichtungen unter $\pm \alpha^\circ$ gegen X geneigt, wenn $\pm \alpha$ die durch beide Quarzplatten oder auf andere Weise hervorgerufenen, entgegengesetzt gleichen Drehungen der Polarisationssebene bezeichnet. Bedeutet nun δ den Wegunterschied beider Strahlen, gerechnet vom Schirme bis zum Punkte des Zusammentreffens (P), ist ferner T die Oscillationsdauer, λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes (mittleres Spectralgelb), so lassen sich die Gleichungen der beiden Strahlen im Punkte P schreiben:

nämlich erstens der Mitte der ganzen Erscheinung, und zweitens der um einen halben Streifenabstand davon entfernten Stelle. Für ersteren Ort ist $\delta = 0$, für letzteren $\delta = \lambda/2$. Nennt man die Intensität der Mitte J_m , die der seitlichen Stelle J_s , so wird also:

$$(2) \quad J_m = \frac{8\pi^2}{T^2} \cos^2 \alpha; \quad J_s = \frac{8\pi^2}{T^2} \sin^2 \alpha.$$

Diese Formeln sollen auf drei Fälle angewandt werden.

1. Es sei $\alpha = 45^\circ$, d. h. ausser dem Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, der eine Drehung von $\pm 45^\circ$ erzeugt, sei keine weitere drehende Ursache vorhanden. Dann wird:

$$J_m = J_s = \frac{4\pi^2}{T^2},$$

d. h. die Mitte und der erste seitliche Streifen sind gleich hell; die Helligkeit des ganzen Feldes ist jetzt gleichmässig, wie Gl. (1) unmittelbar lehrt.

2. Es sei $\alpha < 45^\circ$. Jetzt hat also entweder der Doppelquarz geringere Dicke als 1,88 mm, oder ausser ihm ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche beiden Strahlen eine Drehung von $45 - \alpha^\circ$ in entgegengesetztem Sinne wie der Quarz erteilt. Jetzt ist $J_m > J_s$, d. h., die Mitte ist heller als der erste Seitenstreif; die Erscheinung nähert sich derjenigen bei fehlendem Doppelquarz an. Für letzteren Fall, also für die freien Parallelspalten, ist $\alpha = 0$, also $J_m = 8\pi^2/T^2$; $J_s = 0$; die Mitte ist so hell als möglich, der erste Seitenstreif absolut schwarz.

3. Es sei $\alpha > 45^\circ$, aber $< 135^\circ$. Jetzt hat also entweder der Doppelquarz grössere Dicke als 1,88 mm, oder ausser ihm ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche in demselben Sinne wie er um weitere $\alpha - 45^\circ$ dreht. Jetzt ist $J_m < J_s$, d. h. die Mitte ist dunkler als die seitliche Stelle; die Erscheinung nähert sich derjenigen an, welche bei Anwendung eines Doppelquarz von $3\frac{3}{4}$ mm auftritt. Für letzteren Fall ist $\alpha = 90^\circ$, also $J_m = 0$; $J_s = 8\pi^2/T^2$; d. h. die Mitte wird von einem schwarzen Streifen eingenommen, der erste Seitenstreif ist so hell als möglich.

Diese unter Voraussetzung der Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes abgeleiteten Ergebnisse bleiben nach dem, was eingangs über das natürliche Licht in Erinnerung gebracht wurde, auch bei Anwendung natürlichen Lichtes in Geltung. — Weil im weissen Licht die übrigen Farben gegen das mittlere Gelb sehr an Intensität zurücktreten, so bestätigen sich die obigen Ergebnisse sehr nahe auch mit weissem Licht.

3. Nachweis der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes.

Mit Benutzung der im vorigen Abschnitt besprochenen Erscheinung bietet sich nun als geeignetste Versuchsanordnung zum Nachweis der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes folgende dar. Man lässt die beiden zur Interferenz bestimmten Strahlenbündel natürlichen Lichtes erst durch einen Doppelquarz von 1,88 mm Dicke gehen, wodurch die Interferenzstreifen zum Verschwinden gebracht werden. Sobald man jetzt durch die Drahtrollen, welche die beiden im Wege der zwei Strahlenbündel liegenden Stäbe Faraday'schen Glases umgeben, einen electrischen Strom in der Weise schickt, dass die Drehwirkungen beider Rollen einander entgegengesetzt sind, so müssen die Interferenzstreifen wieder erscheinen, falls wirklich eine electromagnetische Drehung natürlichen Lichtes existirt. Die Lage der auftauchenden Streifen muss aber verschieden sein, je nachdem die electromagnetische Drehung in demselben oder in entgegengesetztem Sinne, wie die durch die betreffende Quarzhälfte hervorgerufene Drehung stattfindet. Die Verschiebung der Streifen beim Uebergang von einer Stromrichtung zur anderen muss einen halben Streifenabstand betragen.

Um diesen Versuch erfolgreich anstellen zu können, braucht man vor allem zwei in allen Beziehungen möglichst gleiche Körper, in denen die electromagnetische Drehung der Strahlen erfolgen soll. Ich wählte dazu zwei parallelepipedische Glasstücke, die in vorzüglicher Beschaffenheit von der optischen Werkstätte des Dr. Zeiss in Jena geliefert wurden. Jeder dieser Stäbe ist 142,5 mm lang, 7,25 mm

breit, 15,0 mm hoch. Die zwei Endflächen eines jeden sind vorzüglich planparallel und fein polirt, die vier langen Seitenflächen sind matt. Beide Stäbe sind aus derselben Glasplatte geschnitten; sie tragen Zeichen, welche erkennen lassen, in welcher Lage beide in der Glasplatte ursprünglich nebeneinander gelegen haben. Im Polarisationsapparat erwiesen sie sich als gänzlich frei von Doppelbrechung. Die benutzte Glassorte geht zwar unter dem Namen „Faraday'sches Glas“, sie ist aber ein reines Bleisilicat (ohne Bor); der Brechungsquotient für Natriumgelb ist 1,72. Jede der beiden Drahtrollen, in welche diese Stäbe gesteckt werden sollten, trägt in sieben Lagen zusammen etwa 400 Windungen eines 2 mm dicken, asphaltirten Kupferdrahtes; die bewickelte Länge der Rolle beträgt ungefähr 150 mm. Der cylindrische Hohlraum jeder Rolle hat 30 mm Durchmesser.

Wenn ein electricischer Strom von etwa 20 Ampères (geliefert von einer Schuckert'schen Compound-Dynamomaschine, welche für gewöhnlich eine Bogenlampe speist) durch eine Rolle ging, so erlitt die Polarisationssebene eines geradlinig polarisirten Strahles beim Durchgange durch einen der in der Rolle steckenden Glasstäbe eine Drehung von etwa $9,2^\circ$. Der Strom durfte aber nur kurze Zeit geschlossen sein, wenn nicht starke Erwärmung der Rolle und folglich auch des in ihr steckenden Glasstabes eintreten sollte, wodurch letzterer bald starke, aber natürlich nur vorübergehende Doppelbrechung erlangte.

Um über jeden der beiden Glasstäbe eine Rolle überschieben zu können, ohne dabei eine Störung in der gegenseitigen Stellung der Stäbe herbeizuführen, wählte ich als Träger der Glasstäbe ein 330 mm langes, 21 mm breites Lineal von 6 mm starkem Messing. Dasselbe ist nur in der Mitte unterstützt durch eine ganz kurze starke Messingssäule, die in geeigneter Weise auf einem massiven Grundbrett befestigt ist. So liegt das Messinglineal horizontal und in der richtigen Höhe, um — wenn die Glasparallelepipeda auf ihm stehen — von jedem seiner beiden Enden her das Uberschieben einer Drahtrolle zu gestatten; letztere wird auf

dem Grundbrett längs einer Führungsleiste hin geschoben, bis sie nahe an die mittlere Tragsäule heranreicht. Die obere Fläche des Messinglineals muss eine möglichst vollkommene Ebene sein. Wenige Millimeter von dem einen Ende dieses Lineals entfernt ist auf ihm ein verticales Messingplättchen mit den beiden parallelen Spalten befestigt. Jeder Spalt ist $\frac{1}{4}$ mm weit, der Zwischenraum zwischen beiden beträgt 1 mm.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermassen. Unmittelbar hinter das Schirmchen mit den parallelen Spalten setzt man beide Glasstäbe auf das Messinglineal, sodass sie sich so genau als möglich berühren, und zwar mit jenen zwei langen Flächen, mit denen sie ursprünglich in der Glasplatte (aus der sie herausgeschnitten sind) nebeneinander lagen. Darauf befestigt man das eine Glasparallelepiped dadurch, dass man Klebwachs in den Winkelraum zwischen seiner äusseren Langseite und dem Messinglineal bringt. Der als Lichtquelle dienende, 2 m oder mehr entfernte Spalt (beleuchtet durch eine Gasflamme) wird den zwei Spalten des Schirmchens parallel gerichtet und so gestellt, dass er in der Erweiterung der Berührungsebene beider Glasstücke liegt. Ob völlige Symmetrie der Aufstellung erreicht ist, controlirt man durch Besichtigung der Interferenzerscheinung mit der Lupe. Der Doppelquarz von 1,88 mm Dicke ist auf der Messingschiene dicht vor dem Schirmchen mit den Spalten aufgestellt, aber zunächst so, dass eine und dieselbe Quarzhälfte vor beiden Spalten steht. Nun zieht man das beweglich gebliebene Glasparallelepiped an dem anderen entlang, bis es etwa mit seiner halben Länge hervorsteht, legt alsdann ein genau richtiges schmales Holzlineälchen an seine frei gewordene vorige Berührungsfläche und schiebt das Glasparallelepiped vollends an diesem Holzlineal entlang bis gegen das Ende der Messingschiene hin. Darauf prüft man mit der Lupe, ob die Interferenzstreifen noch deutlich sind. Dies ist meistens nicht der Fall; vielmehr pflegen sie entweder ganz verschwunden oder doch höchst undeutlich und schief geworden zu sein. Wenn man aber jetzt durch vorsichtiges Hin- und Herdrehen des

Grundbrettes bewirkt, dass der Lichtspalt und die gewesene Berührungsebene der Glasstäbe wieder möglichst in einer und derselben Verticalebene liegen, so treten die Interferenzstreifen wieder auf. Man kann sie oft dadurch schärfer machen, dass man den Lichtspalt ein wenig aus seiner verticalen Stellung nach rechts oder links dreht.

Nun werden die Rollen vorsichtig übergeschoben und die Stromverbindungen — bis auf eine Unterbrechungsstelle — hergestellt. Nachdem am Ocularmikrometer die Stellen der deutlichsten schwarzen Streifen abgelesen sind, (sie sind in der folgenden Tabelle unter der Ueberschrift „Ursprüngliche Orte“ aufgeführt), gibt man dem Doppelquarz die richtige Stellung, sodass der Rechtsquarz vor dem einen Spalt, der Linksquarz vor dem anderen steht, und überzeugt sich, dass die Streifen wirklich verschwunden sind. Endlich schliesst man den Strom und beobachtet, ob und wo schwarze Interferenzstreifen wieder auftreten. Der von der Dynamomaschine gelieferte Strom wurde durch Ausschaltung alles unnützen Widerstandes immer so stark als möglich gemacht. Der zur electricischen Beleuchtungseinrichtung mitgelieferte Stromstärkemesser nach Uppenborn gestattet nur Stärken bis 20 Ampères abzulesen. Bei den Versuchen schlug nun der Zeiger immer heftig gegen den Grenzstift, sodass die Stromstärke sicher 20 Ampères weit überstieg. Ich habe es aber für entbehrlich gehalten, eine wirkliche Messung der angewandten Stromstärke auszuführen.

So oft ich den Versuch in der beschriebenen Weise ausführte, sah ich im Momente des Stromschlusses stets deutliche Interferenzstreifen auftreten. Hiermit ist die electromagnetische Drehung des natürlichen Lichtes bewiesen.

Wenn die Rollen dabei in entgegengesetztem Sinne umflossen wurden, als in welchem die Schwingungsrichtung des Strahles bei der vorhergegangenen Durchsetzung der Quarzhälfte schon gedreht war (Stromrichtung *a* der folgenden Tabelle), so erschienen die Streifen am ursprünglichen Ort. War die Stromrichtung aber die umgekehrte (Stromrichtung *b*), so erschienen die Streifen um den halben Streifenabstand verschoben.

Hieraus folgt, nach den Entwicklungen am Schluss des vorigen Abschnittes, dass im ersteren Falle die electromagnetische Drehung entgegengesetzt der natürlichen Drehung im Quarz war, im zweiten Falle aber ihr gleich gerichtet. Die electromagnetische Drehung der Schwingungsrichtung im natürlichen Lichtstrahl erfolgt also indemselben Sinne, in welchem der Strom das durchstrahlte Glasstück umfließt, ganz so, wie es bei Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes bekannt ist. Die electromagnetische Drehung natürlichen Lichtes erweist sich also als nicht specifisch verschieden von derjenigen des polarisirten.

Es wird nicht überflüssig sein, die bei einigen Versuchen am Ocularmikrometer abgelesenen Orte benachbarter dunkler Streifen hier mitzutheilen. Bei jedem neuen Versuch war immer dieser oder jener Theil der ganzen Vorrichtung neu eingestellt worden.

Nr. des Versuchs	Ursprüngliche Orte	Orte bei Strom <i>a</i>	Orte bei Strom <i>b</i>
1.	44 und 48,5	—	46,5 und 51
2.	44 „ 48	44 und 48 (?)	42 „ 46
3.	50,5 „ 55	50 „ 54,5	52,5 „ 56
4.	50 „ 54	50 „ 54	52 „ 56
5.	50 „ 55	50 „ 55	52 „ 57

Die Streifen sind nicht ganz so deutlich, als wie sie ohne Quarz und ohne Strom auftreten; daher darf die Beleuchtung des Ocularmikrometers auch nur sehr schwach sein, um die Erscheinung nicht zu verdecken. Weil ausserdem die Beobachtungen sehr schnell gemacht werden mussten, wie sogleich begründet werden wird, so darf die Uebereinstimmung der Zahlen dieser Tabelle mit dem zu erwartenden Ergebniss als sehr befriedigend gelten. Uebrigens konnte man sich auch ohne Ablesung der Scalenthelle bei schnellem Stromwenden ohne weiteres von der Verschiebung der Streifen überzeugen.

Die Erscheinung wird immer sehr schnell undeutlich, sodass nur wenige Ablesungen nacheinander ausführbar sind; augenscheinlich eine Folge der durch die starke Erwärmung

hervorgerufenen Doppelbrechung der Glasparallelepipede. Bei etwaiger Wiederholung solcher Versuche müsste man also wesentlich dickeren Draht für die Rollen wählen, um die hohe Erwärmung zu vermeiden.

Die Erscheinung lässt sich auch ohne Schwierigkeit objectiv machen, indem man als Lichtquelle den vom Heliostaten her beleuchteten Spalt im dunkeln Zimmer anwendet und die Beobachtungslupe durch einen mit Scala versehenen weissen Auffangschirm ersetzt. So erhielt ich Ergebnisse, die mit den vorigen durchaus übereinstimmen.

Einen Versuch führte ich auch ohne Anwendung des Doppelquarzes aus. Die von vornherein vorhandenen Streifen hätten bei Stromschluss verblassen und bei hinreichender Stromstärke verschwinden müssen; aber der Strom war hierzu nicht stark genug: ich konnte kaum eine nennenswerthe Schwächung der Streifenschärfe beobachten. Diese Methode empfiehlt sich übrigens auch deswegen nicht, weil eine Verwischung der Streifen auch unabhängig von der Drehwirkung lediglich infolge der durch Erhitzung eintretenden Doppelbrechung der Gläser stattfindet.

Wollte man den absoluten Betrag der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes messen, so könnte man sich mit Vortheil eines Doppelquarzes von veränderbarer Dicke (aus zwei keilförmigen Doppelquarzen gebildet) bedienen. Freilich würde man immer nur den Ueberschuss der im Glase auftretenden Drehung über diejenige in der Luft ermitteln, weil innerhalb jeder Rolle der eine Strahl durch Glas, der andere durch Luft geht. Aber die Drehung in Luft darf ja als unerheblich vernachlässigt werden. Gross dürfte übrigens die so zu erreichende Genauigkeit nicht sein. Und da es ausserdem nach den im vorigen gewonnenen Ergebnissen kaum einem Zweifel unterliegt, dass der Drehbetrag mit demjenigen für polarisirtes Licht übereinstimmt, so bin ich dieser Aufgabe überhaupt nicht näher getreten.

Die Ergebnisse der Arbeit sind folgende:

1. Es ist nachgewiesen, dass electromagnetische Kräfte auf natürliches Licht in entsprechender Weise wie auf polarisirtes drehend einwirken.

2. Es ist eine neue einfache Interferenzerscheinung beschrieben.

3. Die bisherige Ansicht vom Wesen des natürlichen Lichtes im Vergleich zum polarisirten hat sich durch die Versuche über Drehung der natürlichen Lichtstrahlen sowohl ohne als mit Hülfe electromagnetischer Kräfte als durchaus zutreffend erwiesen.

Jena, im December 1885.

VII. Ueber die Bestimmung der Capillarconstanten von Flüssigkeiten; von G. Quincke.

1. Mehrere in den letzten Jahren veröffentlichte Aufsätze über Capillarität haben einzelne Methoden und Resultate meiner Untersuchungen auf demselben Gebiete als ungenau bezeichnet.

Da mein Stillschweigen als Zustimmung gedeutet werden könnte, so sehe ich mich veranlasst, Folgendes zu erwidern.

Meine sämmtlichen seit dem Jahre 1858 in Poggendorff's und Wiedemann's Annalen der Physik erschienenen Arbeiten über Capillaritätserscheinungen stehen in enger Beziehung zu einander und müssen als zusammengehörig beurtheilt werden. Die Angriffe richten sich aber meist gegen einzelne Theile derselben und finden ihre Widerlegung an anderen Stellen, die meine Gegner nicht zu kennen scheinen.

Zur Entscheidung einer Frage auf dem schwierigen Gebiet der Capillarität habe ich niemals eine einzige Methode, sondern stets mehrere Methoden benutzt, die im allgemeinen zu denselben Resultaten führten.

Ich habe aus dem verticalen Abstand von Kuppe und Bauch flacher Flüssigkeitstropfen in Luft oder flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit die Capillarconstanten der freien Flüssigkeitsoberfläche abgeleitet und zum Theil grössere Zahlenwerthe als andere Beobachter gefunden.

Da die zur Rechnung benutzten Formeln eigentlich nur für unendlich grosse Tropfen oder Blasen gelten, soll ich den Einfluss des Durchmessers der flachen Tropfen oder Blasen vernachlässigt oder unterschätzt haben.

Dabei wird gewöhnlich meine Abhandlung vom Jahre 1870 „über Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten“¹⁾ citirt und übersehen, dass ich schon 1858 an flachen Tropfen von ganz reinem Quecksilber im luftleeren Raum die Capillarconstante α mit Berücksichtigung der Tropfendurchmesser bestimmt und im Mittel gefunden hatte²⁾:

$$a = 2,8 \text{ mm}, \quad a^2 = 7,84 \text{ qmm}, \quad \alpha = 53,1 \text{ mg.}$$

Die dabei benutzte Methode, den Einfluss des Durchmessers zu berücksichtigen, ist der von Hrn. Worthington³⁾ angegebenen in mancher Beziehung ähnlich.

Da man aber erfahrungsmässig oft Tropfen hat, deren Gestalt von einer Rotationsfläche abweicht, so treffen die Voraussetzungen der Correctionsrechnung nicht zu. Ich habe daher auch bei sehr grossen, flachen Quecksilbertropfen von 370 bis 1440 g Gewicht, die auf einer horizontalen Glasplatte in Luft lagen, die ganze Höhe K oder den verticalen Abstand von Kuppe und Bauch $K - k$ gemessen und dabei gefunden⁴⁾:

$$a = 2,659 \text{ mm}, \quad a^2 = 7,07 \text{ qmm}, \quad \alpha = 48 \text{ mg.}$$

Hr. Worthington⁵⁾ berechnet aus meinen (für einen anderen Zweck bestimmten) Beobachtungen vom Jahre 1877 an flachen Quecksilbertropfen in Luft $\alpha = 50,28 \text{ mg}$; Hr. Magie⁶⁾ findet mit Messungen von Depression und Krümmung der Quecksilberoberfläche in Capillarröhren $\alpha = 46 \text{ mg}$.

Ich halte es bei den von mir ausführlich nachgewiese-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 1—89. 1870.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 105. p. 1—48. 1858.

3) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 54. 1885. Beibl. 9. p. 710.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 105. p. 37. 1858.

5) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 66. 1885. Beibl. 9. p. 710.

6) W. F. Magie, Wied. Ann. 25, p. 428. 1885.

nen Schwierigkeiten, in freier Luft Metallflächen rein zu erhalten¹⁾, und bei dem Einfluss, den sehr geringe Mengen condensirter fremder Flüssigkeiten auf die Gestalt flacher Quecksilbertropfen ausüben²⁾, für wahrscheinlich, dass die Messungen in freier Luft zu kleine Werthe ergeben haben.

Da ich bei meinen Methoden kürzere Zeit für eine vollständige Messung brauche, als andere Beobachter mit anderen Methoden, so ist die eben frisch gebildete Quecksilberfläche noch nicht so stark verunreinigt, und ich finde α etwas grösser, als jene.

Wenn Hr. Bashforth³⁾ durch sorgfältige Messungen an kleinen Quecksilbertröpfen von 0,259 bis 1,556 g Gewicht auf ebenen Glasflächen findet:

$$\alpha = 2,240 \text{ mm}, \quad \alpha^2 = 5,014 \text{ qmm}, \quad \alpha = 34 \text{ mg},$$

so ist dies ein so kleiner Werth der Capillarconstante des Quecksilbers, wie er kaum von anderen Beobachtern gefunden worden ist, und wie ihn ein mit einer sehr dünnen Oelschicht überzogener Quecksilbertropfen zeigen muss. Für diesen Ueberzug mit einer dünnen, fremden Flüssigkeitsschicht spricht auch der Umstand, dass die von Hrn. Bashforth gemessenen Tropfen lange Zeit, einmal 88 Stunden, an freier Luft liegen konnten, ohne ihre Gestalt zu ändern oder andere Werthe von α zu geben, was ich bei reinem Quecksilber niemals beobachtet habe.

2. Für Wasser habe ich an einer verticalen cylindrischen benetzten Glaswand von 50 mm Durchmesser im luftleeren Raum gefunden⁴⁾:

$$\alpha = 4,096 \text{ mm}, \quad \alpha^2 = 16,77 \text{ qmm}, \quad \alpha = 8,365 \text{ mg}$$

und an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser, für welche eine Correctionsrechnung unnöthig ist⁵⁾:

1) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 161. 1877.

2) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 33 u. 67. 1870.

3) F. Bashforth, An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. 4^o. Cambridge. p. 73—80. 1883.

4) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 640. 1868.

5) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 374. 1877.

bei Wasser	$a = 3,975$ mm,	$a^2 = 15,80$ qmm,	$\alpha = 7,881$ mg,
Alkohol	2,441	5,96	2,354.

Diese Werthe stimmen nahezu mit denen überein, die Hr. Magie¹⁾ kürzlich als Mittelwerthe aus meinen Beobachtungen vom Jahre 1870 an flachen Luftblasen in Wasser und Alkohol mit einer Poisson'schen Formel berechnet hat:

für Wasser	$a^2 = 15,822$ qmm,
für Alkohol	5,920 „

Sie sind aber erheblich grösser als die Zahlen, welche Hr. Magie²⁾ durch Messung der Depression und Krümmung von Flüssigkeitsoberflächen in Capillarröhren gefunden hat:

für Wasser	$a^2 = 14,453$ qmm	$\alpha = 7,226$ mg,
für Alkohol	5,599	2,214.

Die Zahlenwerthe des Hrn. Magie entsprechen etwa denjenigen, die ich und andere Beobachter, wie z. B. Hr. Volkmann aus der Messung capillarer Steighöhen in Glasröhren von bekanntem Durchmesser gefunden haben, wenn man den Randwinkel = 0 annimmt.

3. Nun habe ich schon vor zehn Jahren versucht, diese mangelhafte Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungsmethoden aufzuklären.³⁾

Man kann nämlich die Messungen an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser benutzen, um genaue Bestimmungen der Capillarconstanten von Wasser, Alkohol oder Lösungen von Salzen in diesen Flüssigkeiten zu erhalten, ohne zeitraubende und nicht ganz einwurfsfreie Correctionsrechnungen nöthig zu haben.

An flachen Luftblasen von 20 bis 100 mm Durchmesser wurden in reinem Wasser oder Alkohol K und $K - h$ direct gemessen und das Verhältniss von K und $K - h$ zu densel-

1) W. F. Magie, Wied. Ann. **25**. p. 437. 1885.

2) W. F. Magie l. c. p. 432.

3) Quincke, Pogg. Ann. **160**. p. 337—374. 560—588. 1877.

ben Grössen bei einer Luftblase von 100 mm oder unendlich grossem Durchmesser empirisch bestimmt. Da die wässrigen oder alkoholischen Salzlösungen nahezu dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser oder Alkohol haben, so ist die Gestalt der Luftblasen und das Verhältniss der Grössen K und $K - h$ auch nahezu dasselbe, wie bei diesen reinen Flüssigkeiten. Aus den Messungen von K und $K - h$ an Luftblasen von bekanntem, endlichem Durchmesser konnte daher der Werth derselben Grösse für unendlich grosse Luftblasen durch einfache Interpolation gefunden werden.

Ich halte diese Methode, den Einfluss des Durchmessers von flachen Luftblasen bei der Bestimmung der Capillarconstanten zu berücksichtigen, noch heute für ebenso genau, als die mir bekannten Correctionsrechnungen. Man findet aber meist α grösser, als mit capillaren Steighöhen in Glasröhren, und ich habe daraus den Schluss gezogen, dass der Randwinkel der freien Flüssigkeitsoberfläche gegen Glas nicht 0° ist, wie die Rechnung voraussetzt.

Die Messungen an flachen Luftblasen erlauben nämlich auch den Randwinkel θ an der oberen Basis der Luftblasen zu berechnen. Wenn man die mittlere Steighöhe h derselben Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht σ in Capillarröhren vom Radius r misst, so ist der Werth:

$$(\alpha) = rh \cdot \frac{\sigma}{2}$$

nahezu $= \alpha \cos \theta$, wenn dies Product aus den Messungen an flachen Luftblasen (mit Berücksichtigung des Durchmessers) berechnet wird.

Dies Resultat lässt sich auch so aussprechen: bei flachen Luftblasen unter einer Glasplatte und bei Flüssigkeitsoberflächen in Glasröhren ist der Randwinkel nahezu derselbe, wie es die Theorie verlangt.

Bei Glas und Wasser oder wässrigen Salzlösungen fand sich¹⁾ der Randwinkel θ etwa zwischen 20 und 30° , aber nicht 0° , wie es gewöhnlich angenommen wird, und wie es auch die

1) Quineke, l. c. p. 371.

Herren Worthington¹⁾, Magie²⁾, Traube³⁾, Schiff⁴⁾, Volkmann⁵⁾ annehmen.

Mit der blossen Behauptung, dass bei den betreffenden Versuchen der Randwinkel 0 gewesen sei, ist nichts bewiesen, um so weniger, als ich diesen Randwinkel ausserdem direct mit dem Goniometer gemessen und gezeigt habe, dass seine Grösse von sehr dünnen Flüssigkeitsschichten abhängt⁶⁾, die auf der Glaswand sich ausbreiten und das sogenannte Kriechen der Salze oder die electricische Leitung an der scheinbar trockenen Glasfläche bewirken.⁷⁾

Wenn so verschiedene Methoden mit langen Versuchsreihen zu demselben Resultat führen, scheint es mir doch gewagt, aus ein Paar Messungen den entgegengesetzten Schluss zu ziehen.

Warum Hr. Magie⁸⁾ mit den ihm von Hrn. v. Helmholtz angegebenen Methoden, die keine Voraussetzung über den Randwinkel machen, kleinere Werthe findet, als ich mit flachen Luftblasen oder capillaren Steighöhen (wenn man die Grösse des direct gemessenen Randwinkels berücksichtigt) vermag ich nicht zu sagen. Ich selbst habe zufälligerweise schon vor beinahe 30 Jahren und in neuerer Zeit wiederholt dieselben Methoden benutzt und auch den Krümmungsradius der capillaren Oberflächen durch Spiegelung eines Objectes von bekannter Grösse in bekannter Entfernung gemessen. Leider habe ich aber dabei nicht dieselbe Genauigkeit, wie bei den von mir veröffentlichten Methoden erreichen können. Wie Hr. Magie die Schwierigkeiten der Beleuchtung des Objectes und der Reflexion des Lichtes an den Wänden der Capillarröhre vermieden hat, konnte ich aus seiner Mitthei-

1) Worthington, Phil. Mag. (5) 20. p. 65. 1885. Beibl. 9. p. 710.

2) Magie, Wied. Ann. 25. p. 429. 1885.

3) Traube, Journ. f. prakt. Chem. 31. p. 192. 1885. Beibl. 9. p. 613.

4) Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15. p. 2965. 1882. Lieb. Ann. 223. p. 63. 1884. Beibl. 7. p. 228; 8. p. 457.

5) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 355. 1882.

6) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 157. 1877.

7) Quincke, l. c. p. 176 u. 182.

8) Magie, Wied. Ann. 25. p. 432. 1885.

lung nicht ersehen. Vielleicht waren die von ihm verwendeten Flüssigkeiten auch nicht ganz rein. Die von Hrn. Magie benutzte Methode, Quecksilber im Vacuum zu destilliren, um es rein zu erhalten, ist unvollkommen, da die fremden Metalle theilweise von den Quecksilberdämpfen mitgeführt werden. Ich hatte daher für meine Messungen das Quecksilber aus reinem Quecksilberoxyd durch Destillation in einer Porzellanretorte hergestellt.

Dass man trotz der entgegengesetzten Ansicht der Herren Bashforth¹⁾ und Volkmann²⁾ bei einiger Uebung sehr wohl im Stande ist, die Höhen von Blasen und Tropfen genau zu messen, beweist die Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Beobachter, die in den von mir geleiteten Laboratorien seit Jahren ähnliche Messungen angestellt haben. Freilich muss man die Objecte passend beleuchten durch ein nahezu horizontales Lichtbündel von wenig grösserem Querschnitt, als das Object selbst.

Wenn mir weiter vorgeworfen wird³⁾, dass ich bei Bestimmung der capillaren Steighöhe den Einfluss des Meniscus nicht berücksichtigt hätte, so ist das ein Irrthum. Ich ziehe nur vor, das Volumen des Meniscus nach dem Augenmaass zu schätzen, statt es zu berechnen, weil dies schneller geht und ganz genügende Genauigkeit gewährt.

In der Tabelle XI oder bei den Rechnungen über Capillarconstanten der Salzlösungen verschiedener Concentration⁴⁾ habe ich für reines Wasser, das direct für diesen Zweck aus der Mineralwasserfabrik von Struve und Soltmann (Dr. Th. von Fritzsche) in Frankfurt a. M. bezogen war, $\alpha = 8,415$ oder $8,3$ mg angegeben — also grösser, als nach den directen Messungen an den grössten Luftblasen in einer anderen Sorte destillirten Wassers. Dabei hat mich die Ueberlegung geleitet, dass in dem mit Siegelack gekitteten grossen Glastrog das Wasser nicht so rein sein konnte, als in dem aus geschliffenen Glasplatten bestehenden Stein-

1) Bashforth, An attempt etc. 4^o. Cambridge. p. 10. 1883.

2) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 378. 1882.

3) R. Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15. p. 2966. 1882.

4) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXVII.

heil'schen Troge, der nur Luftblasen bis zu 50 mm Durchmesser zu messen gestattet.

Quecksilber und Wasser oder wässrige Salzlösungen sind aber gerade die Flüssigkeiten, bei denen α verhältnissmässig gross und also schwer zu bestimmen ist, weil hier fremde Substanzen am leichtesten einen störenden Einfluss haben können.

Uebrigens gibt auch für andere Flüssigkeiten die Methode der capillaren Steighöhen leicht zu kleine Werthe der Capillarconstante, wenn der Randwinkel nicht 0° ist.

4. Dagegen geben die Methoden, welche mit Wägungen die Capillarconstanten bestimmen, dieselben Resultate, wie die mit flachen Luftblasen.

So hat Sondhauss¹⁾, welcher horizontale Ringe aus dünnem Draht an einer Wage aufhing, die Ringe dann die freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber berühren liess und die Gewichte bestimmt, welche ein Abreissen der Ringe herbeiführten, gefunden:

für Wasser $\alpha = 8$ bis 9,5 mg

für Quecksilber $\alpha = 50$ bis 55 mg,

also Zahlen, welche den von mir an flachen Tropfen oder Blasen bestimmten nahezu gleich sind.

Ebenso fand Wilhelmy²⁾ durch Wägung verticaler, theilweise eingetauchter Glasplatten:

für Wasser $\alpha = 7,945$ mg für Alkohol $\alpha = 2,325$ mg.

Hr. Röntgen³⁾ hat zwar die Richtigkeit dieser Wilhelmy'schen Versuche in Zweifel gezogen. Ich kann aber diesem Urtheil über die Versuche um so weniger zustimmen, als ich persönlich Zeuge von der grossen Gewissenhaftigkeit gewesen bin, mit der sie angestellt worden sind. Die damit bestimmten, zu jener Zeit theilweise noch unbekannten, Capillarconstanten sind auch mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten in Uebereinstimmung.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesen

1) Sondhauss, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 289 u. 296. 1878.

2) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 186 u. 211. 1863.

3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 3. p. 323. 1878.

Versuchen das Gewicht der an der eingetauchten Platte durch Capillarkräfte gehobenen oder aufgestiegenen Flüssigkeit um so grösser gefunden wurde, je tiefer die Platte in die Flüssigkeit eintauchte und dass der richtige Werth der Capillarconstante einer möglichst wenig eingetauchten Platte entspricht. Schon damals hat Wilhelmy die Erklärung dieser Thatsache durch eine Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche der festen Platte als nicht unbedenklich angesehen¹⁾ und ist nur durch den Tod verhindert worden, die Untersuchung weiter fortzusetzen. Nach unseren jetzigen Kenntnissen ist eine Erklärung durch Oberflächenverdichtung der Flüssigkeit wohl nicht wahrscheinlich. Es erscheint mir nicht unmöglich, dass Wirbelbewegungen, die beim Losslassen der Wage und plötzlichem Senken des Wagebalkens und der eingetauchten festen Platte in der Flüssigkeit entstanden, die Erscheinung hervorgerufen haben können.

5. In bestimmten Fällen kann es vortheilhaft sein, flache Tropfen oder Blasen zu untersuchen, bei denen K und $K-k$ möglichst gross sind, bei denen der Durchmesser nahezu 7,5 mm beträgt.²⁾ Bei solchen Tropfen oder Blasen hat eine Aenderung des Durchmessers den geringsten Einfluss auf die Gestalt, und jede durch elastische Nachwirkung oder fremde Substanzen bewirkte Abnahme von K oder $K-k$ lässt mit Sicherheit, ohne Rücksicht auf den Durchmesser, auf eine Aenderung der Capillarconstante α schliessen.

Häufig wird es ja, wenn der Randwinkel 0 ist, wie z. B. bei ätherischen Oelen und Glas, bequemer sein, mit Capillarrohren statt mit flachen Tropfen und Blasen oder mit Wägungen die Capillarconstanten zu bestimmen.

6. Endlich hätte ich noch die Capillarconstante oder Oberflächenspannung α_{12} an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 zu besprechen. Hr. Worthington³⁾ wirft mir vor, dass ich auch hier die Methode flacher Tropfen und Blasen benutzt hätte, ohne den Einfluss des Durchmessers genügend zu berücksichtigen. In § 5 meiner

1) Wilhelmy, l. c. p. 211.

2) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 356 u. 570. 1877.

3) Worthington, Phil. Mag. 20. p. 52. 1885.

Abhandlung sei zwar ganz richtig angegeben, warum meine Zahlen zu gross wären, ich hätte aber die Grösse der Correction unterschätzt und die Berechnung der genauen Werthe unterlassen.

Das erstere ist wohl wenig wahrscheinlich, da ich oben den Nachweis geführt habe, dass ich für freie Flüssigkeitsoberflächen den Einfluss auch der Grösse nach gekannt habe. Das letztere unterblieb, weil die Constante α_{12} allmählich abnimmt, wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten 1 und 2 längere Zeit in Berührung sind und sich gegenseitig auflösen.¹⁾ Meine Messungen haben aber als erste Versuche auf diesem Gebiete längere Zeit in Anspruch genommen, und die auf unendlich grossen Durchmesser reducirten Werthe von α_{12} , welche Hr. Worthington in seiner neuen Tabelle²⁾ aufführt, sind daher zu klein.

Uebrigens sind in jener Abhandlung noch vier andere Methoden angegeben, α_{12} zu bestimmen, darunter zwei Methoden mit Capillarröhren. Bei dem Gewicht, das sonst auf Versuche mit Capillarröhren gelegt wird, hätte ich wohl erwarten dürfen, diese Versuche mit Bezug auf die gemeinschaftliche Grenze zweier Flüssigkeiten auch erwähnt zu sehen.

Indem für freie Flüssigkeitsoberflächen, ebenso wie für gemeinschaftliche Grenzflächen zweier Flüssigkeiten, die Correction auf unendlich grossen Durchmesser der Tropfen und Blasen unterblieb, waren die Versuche so angeordnet, dass ich sie vergleichen und die uncorrectirten Zahlen sehr wohl für meine Schlussfolgerungen benutzen konnte, ohne einen merklichen Fehler zu begehen — was auch Hr. Worthington selbst zugibt.³⁾

Heidelberg, den 7. December 1885.

1) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 18. 1870.

2) Worthington, l. c. p. 66.

3) Worthington, l. c. 66.

VII
ner
d
(Au

mach
mäss
Vers
Lehr
versch
lytisc

V
Stoff
trotz
schen
frühe
sind
Koch
beute
suche
besitz
verm
Imbil
nahm
exper
A. M
schlü

1)
2)
3)
p. 250-

V 2 7

VIII. Ueber die relative Permeabilität verschiedener Diaphragmen und deren Verwendbarkeit als dialytische Scheidewände; von Alois Zott.

(Aus dem physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 8–13.)

Bis jetzt galt nach Graham's¹⁾ Autorität als ausgemacht, dass käufliches, dünnes Pergamentpapier das zweckmässigste Material für einen Dialysator sei. Die folgenden Versuche, unternommen auf Anregung meines hochgeschätzten Lehrers, Hrn. Prof. von Beetz, bezweckten in erster Linie, verschiedene Stoffe auf ihre relative Brauchbarkeit als dialytische Scheidewände zu untersuchen.

Litteratur.

Vergleichende Daten über die Brauchbarkeit einzelner Stoffe zur dialytischen Trennung ergaben sich nur wenige, trotzdem natürlich auch einschlägiges Material aus osmotischen Untersuchungen mit in Betracht gezogen wurde. Die frühesten mir bekannt gewordenen, hierher gehörigen Versuche sind veröffentlicht von Cloetta²⁾, der ein Gemisch von Kochsalz und Glaubersalz durch Schweinsblase und Herzbeutel diffundiren liess und zu dem Schlusse kam: „Die Versuche zeigen, dass die Membranen in der That ein Vermögen besitzen, das die alten Aerzte mit dem Namen des „Wahlvermögens bezeichnen; denn das Kochsalz drückt bei der Imbibition das Glaubersalz herunter, ohne sein eigenes Aufnahmeverhältniss zu ändern. Umfassender, aber mit geringer experimenteller Sorgfalt angestellt, sind die Versuche von A. Morin³⁾, der durch Kuhplacenta, Darmstücke, Goldschlägerhäutchen und Tongefässe als Diaphragmen, Eiweiss,

1) Graham, Lieb. Ann. 121. p. 7. 1862.

2) Cloetta, Zürich. Inauguraldissert. 1851.

3) A. Morin, Mém. d. l. Soc. d. Phys. et d'hist. nat. de Genève. 13. p. 250–278. 1852.

Gummi, Zucker und Milch theils einzeln, theils im Gemische diffundiren liess und als merkwürdiges Ergebniss der letzteren Versuchsanordnung u. a. über seine Diaphragmen bemerkt: „Sie schlossen die Gelatine aus und stiessen den Gummi zurück, liessen aber den Zucker hindurchgehen, wie wenn sie die Eigenschaft hätten, zwischen den ihnen in der Lösung dargebotenen Substanzen zu wählen.“

Dann machte 1855 Dubrunfaut die Beobachtung, dass gelöste Substanzen durch Diffusion getrennt werden können. Obwohl nun hier bereits unverkennbar von dialytischen Vorgängen die Rede ist, so war es doch Graham¹⁾ vorbehalten, auf diesen Gebieten bahnbrechend vorzugehen. Er schuf den Namen Dialyse, sowie den Dialysator aus Pergamentpapier und zeigte dessen Verwendbarkeit durch so vielfach variierte Versuche, dass keine spätere einschlägige Publication auch nur annähernd mehr die Bedeutung dieser grundlegenden, epochemachenden Arbeit erreichte.

E. Guignet²⁾ ersetzte das Pergamentpapier behufs dialytischer Scheidung durch eine poröse Thonzelle und empfiehlt letztere besonders für solche Lösungen, welche organische Häute zerstören würden. Hugzinger³⁾ beschreibt einen Dialysator, der nur aus Pergamentpapier besteht und mittelst Chromgelatine (erhalten durch Zufügung von 3 — 5 Proc. Kaliumchromat zu einer 15procentigen Gelatinelösung) zu rechteckigen Düten verklebt wird.

Botkin⁴⁾ verwandte mit Eiweiss geschlossene Glaszylinder. A. Heinsius⁵⁾ stellte einen Dialysator her, indem er ein viereckiges Päckchen aus Pergamentpapier um einen viereckigen Rahmen aus Glasstäben befestigte.

Reveille⁶⁾, sowie B. C. Woodcock⁷⁾ benutzten Gelatine als Dialysator, indem ein Würfel davon, in das Lösungsge-

1) Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Lieb. Ann. 121. p. 1—79. 1862.

2) E. Guignet, Compt. rend. 55. p. 740—742. 1862. Zeitschr. f. Chem. p. 723—725. 1862.

3) Hugzinger, Naturforscher. 11. 1877.

4) Botkin, Virchow's Archiv. 20. p. 26—42. 1860.

5) A. Heinsius, Ber. d. Chem. Ges. 12. p. 1675. 1879.

6) Reveille, Compt. rend. 60. p. 453. 1865.

7) B. C. Woodcock, Chem. News. (5) 50. p. 79 u. 80. 1882.

misch gebracht, die leichter diffundirenden Stoffe in sich aufnahm. Ausserdem wurden fast alle Versuche über Dialyse mit über Holz- oder Kautschukreife gespanntem Pergamentpapier angestellt, welcher Stoff somit seit Graham fast ausschliesslich als Diaphragma benutzt wurde. Zu osmotischen Untersuchungen wurden anfangs nur thierische Membranen (wie Blasen, Herzbeutel u. s. w.) verwendet, und auch gegenwärtig bedienen sich noch Forscher derselben, so in neuester Zeit Enklaar¹⁾, der Hasen- und Kaninchenblasen benutzte. Graham²⁾ versuchte ausserdem thierischen Schleim, Pergamentpapier und Thonzellen, ferner Gyps, Kohle und gegerbtes Leder. W. Schumacher³⁾ verwandte Scheidewände aus Collodium und Baranetzky⁴⁾, solche aus Pryoxilin und Cellulose; Wiebel⁵⁾ untersuchte ferner die dialytischen Eigenschaften von Thon und Bimssteinplatten verschiedener Stärke.

Traube⁶⁾ entdeckte die Niederschlagsmembranen und eröffnete damit ein ganz neues Gebiet osmotischer Untersuchungen, während Pfeffer⁷⁾ solche Niederschlagsmembranen auf Thonzellen auflagerte und damit hochinteressante Resultate erzielte. Doch sind diese Niederschlagsmembranen, trotz ihres unvergleichlichen Vorzuges absoluter Homogenität⁸⁾, wenigstens für praktische Dialyse, im Sinne Graham's nicht wohl zu verwenden, weil bei ihnen, da sie nicht nur dünner, sondern auch weit dichter sind, als andere gebräuchliche Scheidewände, die Erscheinungen der Endosmose zwar in sehr gesteigertem Grade, die der Permeabilität aber nur be-

1) Enklaar, Chem. Centralbl. 14. p. 100—105. 1883.

2) Graham, Phil. Trans. 1854. p. 177—228; Ann. de chim. et de phys. (5) 50. p. 1. 1855.

3) W. Schumacher, Pogg. Ann. 110. p. 337—370. 1860.

4) Baranetzky, Pogg. Ann. 147. p. 195—245. 1872.

5) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften, herausgegeben vom naturwissenschaftl. Vereine in Hamburg. (2) 7. p. 65 bis 178. 1883.

6) Traube, Reichert - Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 87—152.

7) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

8) Traube l. c. p. 103.

deutend geschwächt und für je verschiedene Membranbildner durchaus verschieden auftreten.

Ein Diaphragma soll, um den Anforderungen an die Scheidewand eines Dialysators zu entsprechen, unschwer zu beschaffen, möglichst homogen, für Wasser bei mässigem Drucke mechanisch undurchdringbar, für Salze und krystallisirende Körper überhaupt, aber leicht permeabel sein; lässt es sich dann noch mühelos wasserdicht an dem Dialysator befestigen, und bleibt es auch bei längerem Gebrauche straff gespannt, so ist damit wohl allen Anforderungen entsprechend genügt. Ueber die relative Permeabilität der verschiedenen Diaphragmen finden sich nur ganz wenige Angaben. So bei Graham¹⁾ für Pergamentpapier und thierischen Schleim das Verhältniss 3:2; bei Baranetzky²⁾ für Pergamentpapier, Blase, Cellulose und Pyroxilin die Verhältnisszahlen 26,985:27,934:23,85:38,9 bei J. Brunhes³⁾ für 4—6 cm dicke Sandschichten, schwefelsauren Baryt und geglühtes Porcellan, die Zahlen:

1:0,000 165:0,000 010 21.

Ich beschloss deshalb zunächst dieselbe Lösung durch verschiedene Membrane und poröse Platten unter gleichen äusseren Umständen diffundiren zu lassen, um so die relative Permeabilität derselben kennen zu lernen.

Beschreibung der Apparate.

Meine Versuche erstreckten sich anfangs auf Marmor und Sandstein, Thonzellen, Ahorn und Fichtenholz, Kork, Kohle, Kautschuk, Asbest, Papiermaché, dünnes und starkes Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen.

Marmor, Sandstein und Kohle verwandte ich in Gestalt von 6, 12 und 12 mm dicken und 15, 12 und 12 cm im Durchmesser haltenden kreisrunden Platten, die mit einem Kautschukreif wasserdicht umspannt waren, dessen Ränder oben etwa 2 cm vorstanden, um die Flüssigkeit aufgiessen zu

1) Graham, Lieb. Ann. 121. p. 34. 35. 1862.

2) Baranetzky, l. c. p. 222.

3) J. Brunhes, Recherches expérimentales sur le passage de liquides par Brunhes. Toulouse 1881. p. 138.

können.
Die Th
hatten
stärke
von 30
Ka
währen
Durchm
ausgedr
2 cm h
Flächen
möglich
dicken
Holzget
worden
Ge
Asbest
ratmete
Zwecke
Al
runden
den Ra
schukst
dann, a
das abg
unteren
scheibe
das Ga
hängev
Holze,
tiefes H
Schwein
in her
Präpar
Schella
starken
schluss
Das dü

können. Flächeninhalt der Scheidewand 176,7 und 113,09 qcm. Die Thoncylinder (gewöhnliche Zellen eines Groveelementes) hatten einen inneren Durchmesser von 3,03 cm; eine Wandstärke von $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{4}$ mm und bei einem Flüssigkeitsinhalt von 30 ccm eine wirksame Diffusionsfläche von 46,486 qcm.

Kautschukmembrane spannte ich einfach über Holzreifen, während Ahorn und Fichtenholz aus massiven, 14 cm im Durchmesser haltenden Cylindern bis auf 4 mm Bodenstärke ausgedreht wurden, und rings ein etwa 1 cm starker und 2 cm hoher Rand stehen blieb, der die Gefäßwand bildete. Flächeninhalt der Scheidewand 113 qcm. Kork wurde behufs möglichster Vermeidung zufälliger Porosität in zwei je 2 mm dicken Platten aufeinander gelegt und dann in vorerwähnte Holzgefäße, von deren Boden nur 1 cm breiter Rand belassen worden war, mittelst Siegelack eingekittet.

Gegerbtes Rindsleder wurde in Scheiben von 2 mm Stärke, Asbest in solchen von 0,75 und 1,5 mm Stärke (Gewicht des Quadratmeters 625 und 1140 g), Papiermaché in eigens zu diesem Zwecke hergestellten Platten von 2 und 4 mm Stärke verwendet.

Alle diese Diaphragmen wurden zwischen zwei mit kreisrunden Ausschnitten versehene Glasscheiben gekittet und um den Rand ein nach oben und unten übergreifender Kautschukstreifen befestigt; auf die obere Glasscheibe kittete ich dann, als Aufnahmegefäß der Flüssigkeit, ein Präparatenglas, das abgesprengt und geschliffen worden war und mit seiner unteren Oeffnung 8 cm genau auf den Ausschnitt der Glasscheiben passte. Ein schmaler, starker Gummistreifen um das Ganze geschlungen, gab bequeme Handhabe und Aufhängevorrichtung, während drei kleine Pflöckchen aus hartem Holze, unter die vorspringende Glasscheibe gelegt, ein zu tiefes Herabsinken des Gefäßes hinderten. Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen endlich spannte ich in hergebrachter Weise über ebenerwähnte abgesprengte Präparatengläser; wurde die Glaswand erst mit verdünntem Schellackfirniss bestrichen und die Membran dann mit feinem starken Zwirn aufgebunden, so war absolut wasserdichter Versuchschluss hergestellt. Flächeninhalt der Scheidewand 50,26 qcm. Das dünnere Pergamentpapier war, wenigstens was das Ge-

wicht betrifft, dem von Graham angewandten nahezu gleich, indem der Quadratmeter trocken (87,68 bei Graham¹⁾, 87 g wog, während vom stärkeren das Gewicht eines Quadratmeters 92 g betrug. Die Schweinsblase wurde durch längeres Liegen in Aether, der zuweilen erneuert wurde, vor dem Gebrauche entfettet und die glatte Seite nach innen aufgebunden. Die Goldschlägerhäutchen, die ich verwendete, waren von der Firma „Thos. Bennett & Son Manufacturers of Goldbeaters Skin London Turnville Street“ und wogen einzeln bei einem Flächeninhalt von 169 qcm 0,4 g, also der Quadratmeter 23,7 g.

Versuchsanordnung.

Während Graham¹⁾ nur das Volumen der auf den Dialysator gebrachten Flüssigkeit angibt, das des äusseren Wassers aber, wenn es nur beträchtlich grösser war, sowie den Zeitpunkt der Erneuerung desselben nicht weiter berücksichtigte, schenkte ich auch letzteren zwei Factoren volle Beachtung; denn um vergleichbare Resultate zu erzielen, scheint mir dies unumgänglich nöthig. Befindet sich z. B. ClNa als einzelner Stoff oder in einem Lösungsgemisch auf dem Dialysator, so wird es nur solange weg diffundiren, bis die Flüssigkeit oben und unten gleichen Gehalt an NaCl besitzt; ist nun das Volumen des Wassers unten nur fünfmal so gross, als das der Lösung oben, so ist natürlich bis zu dem Momente des Ausgleiches viel weniger Salz weg diffundirt, als wenn es zehnmal so gross gewesen wäre. Und ebenso ist der Zeitpunkt der eventuellen Erneuerung der äusseren Flüssigkeit von hoher Bedeutung, weil ihre zunehmende Concentration den weiteren Uebergang des Salzes stetig verlangsamt, im Augenblick der Erneuerung aber, wieder die Anfangsbedingungen, nur mit einer entsprechend weniger concentrirten Lösung im Dialysator eintreten. Ich nahm deshalb fast bei allen meinen Versuchen das Volumen der äusseren Flüssigkeit gerade fünfmal so gross, als das der inneren, und zwar meist 200 zu 40 ccm, nur bei den Thongefässen aus Raumrücksichten 150 zu 30 ccm. Um die

1) Graham, l. c. p. 32.

Ver
wur
wan
Kau
unt
mit
Ver
binn
Ver
ange
im K
mäss

Krys
aus d

Meng
AgN

Wege
dicato
dem
diesbe
entnal
Tabell
Brix
entwa
nomet
stimmu
wurde
stimmt

1) M
2) M
3) V
-892. 11
4) F
5) B
6) K

Verdunstung nicht eigens in Rechnung ziehen zu müssen, wurden sämtliche Dialysatoren in einer verzinkten Blechwanne aufgestellt, die mit Wasser gefüllt und mit einem Kautschukmantel bedeckt war, der am Rande der Wanne unterhalb des Wasserspiegels befestigt wurde. In diesem mit Wasserdampf gesättigten Raume betrug, wie angestellte Versuche ergaben, die Verdunstung einer Fläche von 400 qcm binnen acht Tagen noch nicht $\frac{1}{4}$ ccm, konnte also in den Versuchsgrenzen, in denen ich mich bewegte, als eliminiert angesehen werden. Die Temperatur war, da die Versuche im Keller des Polytechnicums angestellt wurden, sehr gleichmässig und schwankte nur zwischen 14 und 17° C.

Zu meinen Lösungen benutzte ich aus der Reihe der Krystalloide: HCl, NaCl, KCl, Harnstoff und Rohrzucker; aus der der Colloide: Gerbsäure, Gummi und Quittenschleim.

Waren NaCl und KCl allein in Lösung, so wurde ihre Menge nach der Liebig-Mohr'schen¹⁾ Titirmethode mittelst AgNO₃ und chromsaurem Kali als Indicator bestimmt.

Harnstoff bestimmte ich ebenfalls auf volumetrischem Wege²⁾ mittelst AgHgO und kohlensaurem Natron als Indicator. Der Gehalt an allen übrigen Stoffen wurde aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen berechnet. Die diesbezüglichen Tabellen für NaCl, Harnstoff und Gummi entnahm ich einer Arbeit Dr. Willib. Schmidt's³⁾; die Tabelle für Gerbsäure von Hammer⁴⁾, für Rohrzucker von Brix⁵⁾, für HCl von Kohlrausch⁶⁾; für Quittenschleim entwarf ich mir selbst durch entsprechende Reihen von Pyknometerwägungen eine Tabelle. Schwieriger war die Bestimmung, wenn zwei Stoffe zusammen in Lösung waren. Es wurde dann die Menge des einen mittelst Titirmethode bestimmt, und aus dem specifischen Gewicht der Gesamt-

1) Mohr, Titirmethoden 1874. IV. Aufl. p. 384.

2) Mohr, l. c. p. 481.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. 183. p. 263. 1859; 190. (114) p. 337-392. 1861.

4) Fresenius, Anleitung z. quant. Anal. V. Aufl. p. 840.

5) Brix, Chem. pharm. Centralbl. 1855. p. 267.

6) Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 3. Aufl. p. 225.

V
2
7

1
8
8
6

XUM

lösung und der gefundenen Menge des einen das specifische Gewicht des zweiten in Lösung befindlichen Stoffes nach der von Dr. W. Schmidt¹⁾ gegebenen Formel:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2} \right)$$

berechnet, wo s , s_1 , s_2 die specifischen Gewichte des Lösungsgemisches und der einzelnen Lösungen sind, während a die Anzahl von Grammen bedeutet, mit welcher der eine Stoff auftritt, multiplicirt mit 10 oder 100. Zuerst wurde s durch Wägung ermittelt. Hierauf a auf volumetrischem Wege bestimmt und mittelst der Tabellen das dem gefundenen a entsprechende s_1 gesucht. Dann ergab sich:

$$s_2 = \frac{s s_1 (100 - a)}{100 s_1 - s a}$$

und aus dem so erhaltenen specifischen Gewichte mit Hülfe der benutzten Tabellen der Procentgehalt des zweiten Stoffes. War Gerbsäure mit einem Stoffe gemischt, der nicht wohl titirt werden konnte, wie z. B. Zucker, so wurde sie nach der von Hammer²⁾ angegebenen Methode mittelst thierischen Hautpulvers entfernt, und dann der in Lösung gebliebene Stoff nochmals durch specifische Gewichtsbestimmung ermittelt. Für die specifischen Gewichtsbestimmungen bediente ich mich theils der Mohr'schen Wage, theils, und das immer, wenn es sich um kleinere Zahlen handelte, des Pyknometers.

Versuche.

Um zunächst die relative Permeabilität der angegebenen Stoffe beurtheilen zu können, wurden erst sämtliche Dialysatoren mit destillirtem Wasser so lange ausgelaugt, bis Proben mit AgNO_3 die völlige Abwesenheit von Cl ergaben. Dann wurden in dieselben 40, resp. 30 ccm 10procentiges NaCl gebracht, während sich aussen 200 resp. 150 ccm destillirtes Wasser befanden und nach entsprechenden Zeiten erst der Procentgehalt an NaCl , dann das Volumen sowohl der inneren als äusseren Flüssigkeit bestimmt und daraus die

1) W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. (100) p. 345. 1861.

2) Fresenius, l. c. p. 840.

innen und aussen befindliche Salzmenge berechnet. Zum Zwecke der Titirung entnahm ich meistens 5 ccm der Lösung, bei sehr schwachen Lösungen natürlich entsprechend mehr bis zu 50 ccm. Meine Titirflüssigkeit stellte ich so ein, dass 170 ccm $\text{AgNO}_3 = 1$ ccm Salz, also 1 ccm $\text{AgNO}_3 = 0,00588$ ccm Salz war. Alle Dialysatoren wurden in grösseren Glas- oder Porzellengefässen, in denen sich destillirtes Wasser befand, so aufgehängt oder gestellt, dass die innere und äussere Flüssigkeit auf gleichem Niveau standen.

(12 mm stark.) Sandstein 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14° C.		8.24 St. Temp. 14—15°.	
	innen aussen	innen aussen	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	40 — 200	40 — 200	
Silberverbrauch für 5 ccm	81,5 — 0,7	63 — 4,05	
Gesamtverbrauch . . .	652 — 28	504 — 180	
am Ende d. Vers. ccm Salz	3,834 — 0,163	2,968 — 1,058	

(6 mm stark). Marmor 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.		8.24 St. Temp. 14—15°.	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	40 — 200	40 — 200	
Silberverbrauch für 5 ccm	84 — 0,2	80,5 — 0,9	
Gesamtverbrauch . . .	672 — 8	644 — 36	
ccm Salz	3,952 — 0,047	3,786 — 0,211	

(12 mm stark.) Kohle. 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.		8.24 St. Temp. 14—15°.	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	40 — 200	40 — 200	
Silberverbrauch für 5 ccm	81 — 0,6	50,4 — 7	
Gesamtverbrauch . . .	652,8 — 24	403,2 — 280	
ccm Salz	3,82 — 0,141	2,37 — 1,646	

Es ist dies aus einer grösseren Anzahl Versuche mit Kohle die Reihe, bei welcher es mir am besten gelang, die innere und äussere Flüssigkeit auf genau gleichem Niveau zu erhalten, und wurde Kohle eben wegen dieser Schwierigkeit zu weiteren Versuchen überhaupt nicht mehr benutzt, da schon der geringste Ueberdruck ausreichte, um ein Durchsickern durch die Kohle als Filter herbeizuführen.

Temp. 14—15°. Kautschukmembran. 10 Proc. NaCl.

	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.	16.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200	40 — 200
Silberverbf. 5 ccm	84,5 — 0,15	83,2 — 0,375	81,2 — 0,72
Gesamtverbrauch	676 — 6	665,6 — 14	649,6 — 28,8
ccm Salz	3,974 — 0,035	3,913 — 0,08	3,818 — 0,167

(4 mm stark.) Ahornholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	82,6 — 0,5	78,5 — 1,2
Gesamtverbrauch . . .	660,8 — 20	628 — 40
ccm Salz	3,885 — 0,117	3,692 — 0,235
	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	71,7 — 2,3	65,8 — 4,2
Gesamtverbrauch . . .	587,9 — 91,5	552,7 — 126,3
ccm Salz	3,456 — 0,583	3,252 — 0,743

(4 mm st.) Fichtenholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	73,1 — 2	64,5 — 3,5
Gesamtverbrauch . . .	600,4 — 79,6	542 — 138,6
ccm Salz	3,53 — 0,476	3,186 — 0,713
	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	45 — 195	47 — 193
Silberverbrauch für 5 ccm	49,1 — 6,1	23,6 — 11,4
Gesamtverbrauch . . .	441,9 — 237,9	218 — 440
ccm Salz	2,599 — 1,399	1,304 — 2,587

Auch bei Fichtenholz war äusserste Sorgfalt auf die Vermeidung hydrostatischen Druckes zu richten und wurde deshalb nach einer grösseren Anzahl Versuche, von denen der obige den gelungensten Verlauf nahm, von weiterem Gebrauche dieses Diaphragmas abgesehen.

(2 mm stark.) Papiermaché. 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.

belegt	40 — 200
entnommen	38 — 202
Silberverbrauch für 5 cem .	58,7 — 5,5
Gesamtverbrauch	446,1 — 222,2
	<u>2,623 — 1,306</u>

Papiermaché, wenigstens in den Formen, wie es mir zu Gebote stand, erwies sich für meine Zwecke als ganz unbrauchbar, indem verschiedene Versuche sehr unregelmässige Werthe ergaben, und bei längerer Versuchsdauer häufig Auflösung in eine breiartige Masse eintrat.

(0,75 mm stark.) Asbest. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

48 Stunden.

belegt	40 — 200
entnommen	42 — 198
Silberverbrauch für 5 cem	34,75 — 9,8
Gesamtverbrauch	291,9 — 388,1
cem Salz	<u>1,717 — 2,281</u>

96 Stunden.

40 — 200
45 — 195
14,2 — 14,2
127,8 — 553,8
<u>0,747 — 3,255</u>

(3 mm stark.) Kork. 10 Proc. Temp. 14—15°.

4.24 Stunden.

belegt	40 — 200
entnommen	42 — 198
Silberverbrauch für 5 cem .	43,3 — 6,85
Gesamtverbrauch	364 — 310,8
	<u>2,14 — 1,827</u>

Obwohl ich jedesmal zwei möglichst porenfreie Platten in einer Gesamtdicke von 3 mm aufeinander gelegt hatte, ergaben sich doch bei verschiedenen Versuchen so grosse Abweichungen, dass auch dieses Material bald als ungeeignet ausser Gebrauch gesetzt wurde. Das angeführte Resultat ist ein Mittelwerth mehrerer Messungen.

(2 mm stark.) Leder. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

24 Stunden.

belegt	40 — 200
entnommen	42 — 198
Silberverb. f. 5 cem	34,9 — 9,6
Gesamtverbr.	293,15 — 386,2
	<u>1,723 — 2,270</u>

48 Stunden.

40 — 200
42 — 198
28,5 — 11,1
239,4 — 439,56
<u>1,406 — 2,582</u>

4.24 Stunden.

40 — 200
43 — 197
15,1 — 14,5
129,8 — 551,6
<u>0,761 — 3,243</u>

V
2
7

1
8
8
6

(1 $\frac{1}{2}$ mm stark.) Thon α . 5 Proc. NaCl. Temp. 14–15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	80 – 150	30 – 150	30 – 150
entnommen . .	81 – 149	32 – 148	33 – 147
Silberverb. f. 5 ccm	30,5 – 2,2	22,05 – 3,9	15,4 – 5,2
Gesamtverbr. .	186,1 – 68,56	141,2 – 115,4	101,6 – 152,9
	1,094 – 0,402	0,836 – 0,666	0,597 – 0,900

(1 $\frac{1}{4}$ mm stark.) Thon β . 5 Proc. NaCl.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	30 – 150	30 – 150	30 – 150
entnommen . .	32 – 148	32,5 – 147,5	33 – 147
Silberverb. f. 5 ccm	25,1 – 3,2	17,5 – 4,8	10,4 – 6,4
Gesamtverbr. .	160,6 – 94,7	113,7 – 141,6	68,8 – 188,2
	0,944 – 0,556	0,668 – 0,832	0,403 – 1,103

Die Gefässe aus Thon β schienen auch, abgesehen von der geringeren Wandstärke, aus etwas poröserem Material zu bestehen, als die aus Thon α , weshalb sie bei sonst gleicher Brauchbarkeit später ausschliesslich verwendet wurden.

Temp. 14°. Schweinsblase. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 – 200	40 – 200	40 – 200
entnommen . .	41 – 199	42 – 198	42 – 198
Silberverb. f. 5 ccm	17,9 – 5,1	9,75 – 6,5	7,8 – 6,9
Gesamtverbr. . .	147 – 202,98	82 – 257,4	55,5 – 273,1
	g 0,805 – 1,194	0,482 – 1,513	0,385 – 1,606

Temp. 14°. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.
belegt	40 – 200	40 – 200
entnommen	43 – 197	43,5 – 196,5
Silberverbrauch für 5 ccm	20,5 – 4,15	13,8 – 5,6
Gesamtverbrauch . . .	176,3 – 163,5	120,1 – 220
	g 1,037 – 0,961	0,705 – 1,293
	6 Stunden.	8 Stunden.
belegt	40 – 200	40 – 200
entnommen	44,5 – 195,5	45 – 195
Silberverbrauch für 5 ccm	11,4 – 6,1	10,1 – 6,4
Gesamtverbrauch . . .	101,4 – 238,5	90,9 – 249,9
	NaCl 0,596 – 1,401 g	0,534 – 1,468

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	45 — 195	46 — 194	47 — 193
Silberverb. f. 5 ccm	13,2 — 5,7	8,45 — 6,74	7,1 — 7,1
Gesamtverbr . .	118,8 — 222,3	78,04 — 258,82	66,7 — 274
g	0,697 — 1,308	0,458 — 1,520	0,382 — 1,623

Hier war also in 6 Stunden schon vollständiger osmotischer Ausgleich eingetreten.

Ich gebe nun zunächst eine auf Grund vorliegender Versuche unter Berücksichtigung, resp. Reduction der verschiedenen Diaphragmenflächen und Durchgangszeiten berechnete Tabelle der relativen Permeabilität der von mir angewandten Substanzen. Bezüglich der Dicke der porösen Platten liess ich eine Reduction nicht eintreten, weil sowohl Leder, Holz, als Sandstein, Marmor u. s. w. unter eine gewisse Minimaldicke nicht herabsinken dürfen, es sei denn auf Kosten der gleichmässigen Beschaffenheit der Diaphragmenfläche. Vor jedem Stoffe ist seine Dicke in der folgenden Tabelle nochmals angegeben.

Relative Permeabilitäten.

Goldschlägerhäutchen 1	1,5 mm Thon α 0,008
Schweinsblase 0,77	4 mm Fichtenholz 0,0025
Pergamentpapier 0,5	12 mm Sandstein 0,001
2 mm Leder 0,025	12 mm Kohle 0,0007
2 mm Papiermaché 0,02	4 mm Ahornholz 0,0006
0,75 mm Asbest 0,012	6 mm Marmor 0,00015
3 mm Kork 0,009	Kautschuk 0,0001
1,25 mm Thon β 0,013	

Es geht also unter sonst gleichen Verhältnissen durch eine dünne Kautschukmembran nur $\frac{1}{10}$ mg, während durch Goldschlägerhäutchen 1 g NaCl diosmirt.

Für alle Fälle, wo es sich um praktische dialytische Trennung, resp. Reinigung handelt, sind demnach aus der Reihe der von mir untersuchten Stoffe nur die drei ersten brauchbar; d. h. wenn Lösungen zur Dialyse vorliegen, welche dieselben nicht zerstören; für letzteren Fall kommen noch Asbest und Thon in Betracht. Auf diese fünf Stoffe erstreck-

ten sich hauptsächlich meine weiteren Untersuchungen, obwohl ich auch mit Leder, Ahornholz und Sandstein noch verschiedene Versuche anstellte, während die übrigen in obiger Reihe angeführten Körper als für dialytische Trennung unbrauchbar, nicht weiter berücksichtigt wurden.

Um nun die relative Homogenität, einen weiteren Hauptfactor eines brauchbaren Dialysators, zu bestimmen, stellte ich aus demselben Materiale je vier Dialysatoren *A B C D* gleichzeitig auf und sah zu, für welche Art von Diaphragmen sich die vier dadurch erhaltenen Werthe in den engen Grenzen bewegten. Zunächst wurden Schweinsblase, Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen auf ihre relative Homogenität verglichen und ergaben folgende Resultate.

Temp. 15° C. Schweinsblasen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.		
<i>A</i>		<i>B</i>
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43 — 197	44 — 196
Silberverbrauch für 5 cem	10,8 — 6,25	12,2 — 5,8
Gesamtverbrauch . . .	92,88 — 246,5	107,4 — 227,4
	g 0,544 — 1,448	0,631 — 1,337
<i>C</i>		<i>D</i>
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43 — 197
Silberverbrauch für 5 cem	9,3 — 6,65	10,2 — 6,4
Gesamtverbrauch . . .	80,9 — 261,2	87,7 — 252,2
	g 0,476 — 1,536	0,515 — 1,481

Temp. 15° C. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.		
<i>A</i>		<i>B</i>
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	42 ¹ — 198	43 — 197
Silberverbrauch für 5 cem	13,6 — 5,7	13,2 — 5,7
Gesamtverbrauch . . .	114,24 — 225,7	113,5 — 224,8
	g 0,671 — 1,327	0,667 — 1,319
<i>C</i>		<i>D</i>
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43,5 — 196,5
Silberverbrauch	13,9 — 5,58	13,6 — 5,63
Gesamtverbrauch . . .	121 — 219,4	118,3 — 221
	g 0,711 — 1,289	0,695 — 1,300

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

A		B	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	46,5 — 193,5	47 — 193	
Silberverbrauch für 5 ccm	8,73 — 6,7	8,45 — 6,74	
Gesamtverbrauch . . .	81,13 — 258,9	79,73 — 260,16	
g	0,475 — 1,522	0,468 — 1,530	
C		D	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	46,5 — 193,5	46,5 — 193,5	
Silberverbrauch für 5 ccm	8,51 — 6,73	8,64 — 6,75	
Gesamtverbrauch . . .	79,14 — 260,5	80,35 — 261,2	
g	0,465 — 1,532	0,472 — 1,536	

Das Ergebniss, welches die Betrachtung dieser drei Membrane mit dem blossen Auge und noch mehr unter dem Mikroskop schon vermuthen liess, zeigte sich in der That. Einfach gereinigte thierische Membrane mit ihrer complicirten Construction ergaben, wenn auch noch so sorgfältig ausgewählt, viel abweichendere Resultate, als Stücke aus derselben Pergamentpapierrolle, und diese wiederum bewegten sich noch in weiteren Grenzen, als verschiedene Goldschlägerhäutchen.

Für Schweinsblase und wohl für alle rohe, thierische Membrane lassen sich viel schwerer allgemeingültige Gesetze aufstellen, als für Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen, weil erstere, wie der Versuch lehrt, Poren und Interstitien von viel verschiedenerer Grösse besitzen als die letzteren; und von diesen beiden ist offenbar das Goldschlägerhäutchen noch gleichmässiger gestaltet, sodass wir in ihm eine Membran besitzen, welche der von Traube¹⁾ allen anderen Diaphragmen gemachte Vorwurf — „dass solche infolge verschiedener Poren und Interstitienweite verschiedener Stücke derselben Membran ganz zufällige jeder Gesetzmässigkeit baare Erscheinungen bieten“ — am wenigsten trifft.

Um die relative Homogenität von Thon und Asbest für solche Lösungen zu untersuchen, welche organische Häute

¹⁾ Traube, Reichert u. Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 150.

zerstören würden, wurden je vier Dialysatoren aus diesen Stoffen mit 10 ClH gefüllt und ergaben folgende Resultate:

Temp. 15—16°. Asbest 10 Proc. HCl.

24 Stunden.

<i>A</i>		<i>B</i>	
belegt	30 — 150	30 — 150	
entnommen	32 — 148	33,5 — 146,5	
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,012 — 1,007	1,015 — 1,0062	
hieraus ber. Procentgehalt	2,5 — 1,46	3,125 — 1,29	
Gesammtinhalt an HCl .	0,8 — 2,146	1,047 — 1,889	
<i>C</i>		<i>D</i>	
belegt	30 — 150	30 — 150	
entnommen	31 — 149	32,5 — 147,5	
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,014 — 1,0065	1,0156 — 1,0061	
hieraus ber. Procentgehalt	2,917 — 1,35	3,25 — 1,27	
Gesammtinhalt an HCl .	0,904 — 1,985	1,056 — 1,873	

Temp. 15°. Thon 10 Proc. HCl.

48 Stunden.

<i>A</i>		<i>B</i>	
belegt	30 — 150	30 — 150	
entnommen	33 — 147	34 — 146	
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,011 — 1,007	1,012 — 1,0071	
hieraus ber. Procentgehalt	2,29 — 1,46	2,5 — 1,48	
Vorhandenes HCl . . .	0,76 — 2,14	0,85 — 2,16	
<i>C</i>		<i>D</i>	
belegt	30 — 150	30 — 150	
entnommen	32,5 — 147,5	33,5 — 146,5	
spec. Gew. entn. Lösung .	1,0118 — 1,0072	1,0105 — 1,0072	
hieraus ber. Procentgehalt	2,46 — 1,5	2,19 — 1,5	
Vorhandenes HCl . . .	0,799 — 2,232	0,730 — 2,197	

Wie schon aus diesen Versuchen ersichtlich, gibt Thon constantere Resultate als Asbest, und da überdies bei letzterem Stoff auf Gleichhaltung des Niveau's viel grössere Sorgfalt verwendet werden muss, so steht er an Brauchbarkeit zu dialytischen Versuchen dem Thon entschieden nach.

Während ich bisher, wie auch sonst allgemein üblich, die Dialysatoren vor ihrem Gebrauche einfach in destillirtes Wasser hängte, um die Membrane sich imbibiren zu lassen,

versuchte ich nun, zufolge einer gütigen Anregung von Hrn. Adolf Blümcke, die Membranen der Dialysatoren erst unter der Luftpumpe sich mit Flüssigkeit imbibiren zu lassen. Es ergab sich das überraschende Resultat:

Dass Membrane, die schon wochenlang in unausgesetztem Gebrauch gestanden, gleichwohl noch ein beträchtliches Volumen Luft enthielten, und dass nach dessen Verdrängung durch sorgfältige Evacuirung, sowohl die Erscheinungen der Diffusion, als besonders die der Endosmose, in erheblich gesteigertem Grade sich zeigten. Ziemlich beträchtliche Endosmose fand jetzt auch bei solchen Stoffen statt, wo sie vorher nicht nachgewiesen werden konnte, wie z. B. bei Holz Sandstein u. s. w.

Es steht dies in vollem Einklange mit der Behauptung Brücke's¹⁾: „Dass Diffusion mit Veränderung der Volumina, nicht durch jede poröse Scheidewand, sondern nur durch solche mit sehr engen Poren statffinde, z. B. nicht durch eine Platte von grobem Sandstein“, indem eben erst durch Injiciren mit Wasser unter der Luftpumpe die vorhandenen engsten Kanäle, die vorher mit Luft gefüllt waren, für Diffusion wirksam werden und nun die Erscheinung der Endosmose hervorrufen.

Es ist meines Wissens auf diesen bedeutsamen Factor, der mehr oder minder vollständigen Imbibition eines Diaphragmas, die eben, wie die Versuche ergaben, nur unter der Luftpumpe ganz erreichbar ist, wenigstens für Membrane noch nirgends hingewiesen worden.

Nur bei Pfeffer²⁾ findet sich gelegentlich der Beschreibung der Herstellung von Niederschlagsmembranen die Angabe, dass zuerst die Thonzellen unter der Luftpumpe vollständig mit Wasser injicirt wurden. Ich werde deshalb bei allen folgenden Versuchen bemerken, ob das Diaphragma luftleer oder in gewöhnlichem Zustande benutzt wurde, und lasse zunächst einige besonders charakteristische Versuche folgen.

1) Brücke, Pogg. Ann. 134. p. 77—94. 1843.

2) Pfeffer, l. c. p. 8.

Vergleichende Versuche mit gewöhnlichen und luftleeren
Diaphragmen.

Verschiedene Stoffe in Lösung. Gummi und Gerbsäure wurden in 5 Proc. Lösung (Volumenprocente) angewendet und der Gehalt der oberen und unteren Flüssigkeit hernach durch spezifische Gewichtsbestimmung mittelst des Pyknometers berechnet. Bei den Stoffen, deren Tabellen für die Temperatur 4° berechnet waren, nahm ich natürlich zuerst eine entsprechende Reduction des Wägungsergebnisses vor.

Temp. 15–16°. Goldschlägerhäutchen (luftleer).

bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.		bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.	
belegt	20 – 200		20 – 200
entnommen	66 – 154		42 – 178
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0035 – 1,0007		1,0037 – 1,0014
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,0073 – 0,2016		1,92 – 0,35
Gummiinhalt in Grammen	0,6644 – 0,3105		0,386 – 0,623

Temp. 15–16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc.
Gummilösung.

4.24 Stunden. A luftleer.		4.24 St. B nicht luftleer.	
belegt	40 – 200		40 – 200
entnommen	102 – 138		89 – 151
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0062 – 1,0005		1,0071 – 1,0004
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,7795 – 0,1438		2,036 – 0,115
Gummiinhalt in Grammen	1,815 – 0,1984		1,9864 – 0,1739

Temp. 15–16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc.
Gerbsäurelösung.

4.24 Stunden. A nicht luftleer.		6.24 St. B nicht luftleer.	
belegt	40 – 200		40 – 200
entnommen	52 – 188		56 – 184
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0106 – 1,0011		1,0086 – 1,0017
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,65 – 0,275		2,15 – 0,425
Gummiinhalt in Grammen	1,378 – 0,517		1,204 – 0,782

Temp. 15–16°. Pergamentpapier (luftleer).

bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.		bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.	
belegt	20 – 200		20 – 200
entnommen	38 – 182		44 – 176
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,007 – 0,0005		1,005 – 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,0078 – 0,1152		1,25 – 0,25
Gummiinhalt in Grammen	0,7629 – 0,2096		0,550 – 0,440

Temp. 15—16°. Pergamentpapier. 5proc. Gummilösung.

4.24 Stunden. A luftleer.	4.24 St. B nicht luftleer.
belegt 40 — 200	40 — 200
entnommen 58 — 182	52 — 188
spec. Gew. d. entn. Lösung 1,0115 — 1,0002	1,0128 — 1,00019
Proc.-Geh. d. entn. Lösung 3,286 — 0,0576	3,6582 — 0,428
Gummiinhalt in Grammen 1,9079 — 0,1048	1,90226 — 0,0846

Temp. 15—16°. Pergamentpapier. 5proc. Gerbsäurelösung.

4.24 Stunden. A nicht luftleer.	6.24 St. B nicht luftleer.
belegt 40 — 200	40 — 200
entnommen 46 — 194	50 — 190
spec. Gew. d. entn. Lösung 1,0146 — 1,00065	1,0118 — 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung 3,65 — 0,1625	2,95 — 0,25
Gummiinhalt in Grammen 1,679 — 0,315	1,475 — 0,475

Es sind diese Versuche in verschiedener Hinsicht sehr lehrreich. In erster Linie ist die bedeutende endosmotische Kraft auffallend, welche die Lösungen der Colloide ausübten. Und wenn auch verschiedene, theils schon erwähnte, theils noch näher zu erörternde Einflüsse eine aussergewöhnliche Grösse der Endosmose bei meinen Versuchen herbeiführten, so glaube ich doch, dass die von Graham an verschiedenen Orten¹⁾ betonte, hohe osmotische Wirksamkeit der Colloide, welche schon Dutrochet²⁾ hervorhob, und die unter gewissen Modificationen auch Baranetzky³⁾ zugibt, durch sie neue Bestätigung gefunden hat. Dagegen stehen meine Versuchsergebnisse mit Pfeffer's Bemerkung⁴⁾: „Graham's Angabe, den Colloiden käme im allgemeinen hohe osmotische Wirkung zu, ist einfach unrichtig“, allerdings in grellem Widerspruch. Doch war meine Versuchsanordnung eine so einfache und klar zu übersehende, dass gerade, was die Endosmose betrifft, die Summe sämtlicher Fehlerquellen $\frac{1}{2}$ mm nicht wohl übersteigen kann, während bei den Gehaltsbestimmungen trotz grösster Vorsicht viel leichter relativ bedeutendere Fehler sich geltend machen. Denn der Dialysator

1) Graham, Lieb. Ann. 121. p. 37, 62 u. 75. 1862.

2) Dutrochet, Mémoires p. servir à l'histoire d. végétaux et d. animaux. Bruxelles 1837. p. 34.

3) Baranetzky, Pogg. Ann. 147. p. 235. 1872.

4) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. p. 54.

V
2
7

1
8
8
6

XUM

war in den grösseren, 200 ccm destillirtes Wasser enthaltenen Gefässen so aufgehängt, dass ein Sinken desselben ausgeschlossen war, und das Flüssigkeitsniveau in ihm stand bei Beginn des Versuches genau gleich hoch mit dem Aeusseren, während bei Schluss des Versuches ein Niveauunterschied bis zu 1,2 cm bestand, entsprechend der Volumenzunahme der inneren Lösung. Die Flüssigkeit im Inneren stand nun 2 cm hoch gegenüber einer Anfangshöhe von 0,8 cm. Ohne irgend welche Messung ergab sich also auf den ersten Anblick eine gewaltige Endosmose; und wurde dann sofort das Volumen der inneren und äusseren Flüssigkeit durch Uebergiessen in Messcylinder bestimmt, so fanden sich in einem Fall 102 ccm innen und 138 ccm aussen, statt der ursprünglichen 40 und 200. Dies entsprach bei einer Quadratfläche des Diaphragmas von beiläufig 50 qcm der Ueberhöhung von 1,2 cm sehr gut.

	Höhe im Dialys.	Inhalt
Anfangszustand:	0,8 cm =	40 ccm
Endzustand:	Ueberhöhung 1,2 cm =	60 ccm
	Gesamthöhe 2,0 cm =	102 ccm.

Neben der Luftleere der Diaphragmen dürfte die gesteigerte Endosmose auch dem Umstande zuzuschreiben sein, dass sowohl der arabische Gummi als das Tannin, welches ich benutzte, nicht chemisch rein waren. Ein Factor, welcher nach der allerdings von anderer Seite bestrittenen Ansicht mancher Forscher die sonst angeblich schwache Endosmose der Colloide erheblich steigert.¹⁾

Ferner zeigte sich die Abhängigkeit der Endosmose von der Beschaffenheit der Membran, und findet hier die Ansicht Baranetzky's²⁾, „dass die nämliche Lösung um so stärkere endosmotische Wirkung habe, je weniger dicht die Membran sei,“ volle Bestätigung, indem Goldschlägerhäutchen, von dem der Quadratmeter nur 23,7 g wiegt, offenbar viel weniger dicht ist als Pergamentpapier, dessen Gewicht pro Quadratmeter 67 g beträgt. Die Masse des Pergamentpapierdiaphragmas ergibt sich hieraus 2,83 mal so gross, als die des

1) Baranetzky, l. c. p. 235; Pfeffer, l. c. p. 68. 70.

2) Baranetzky, l. c. p. 238.

Goldschlägerhäutchen, und dementsprechend ist die osmotische Kraft bei ersterem in Bezug auf Gummi 2,55 mal geringer. Gerbsäure lässt vermöge ihrer constringirenden Eigenschaften diese Erscheinung weniger hervortreten; wie ich auch fand, dass ein Diaphragma, durch welches einmal Gerbsäure diffundirt war, für keinen Stoff mehr die frühere Permeabilität erreichte und deshalb zu vergleichenden Versuchen unbrauchbar wurde.

Was die Diffusionsschnelligkeit dieser Stoffe (Gummi und Tannin) im Vergleich mit NaCl betrifft, so scheinen mir bestimmte Zahlen deshalb nicht, oder nur nach getroffener Vereinbarung, angebbar, weil sich, je nachdem eine verschiedene Zeit der Diffusionsdauer für NaCl zum Vergleiche gewählt wird, ganz verschiedene Werthe ergeben. Deshalb sind auch die Zahlen, welche Graham¹⁾ als beiläufig angibt (400 und 200), nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen, denn da er die Menge der äusseren Flüssigkeit unberücksichtigt liess und nur bemerkt, dass binnen 24 Stunden 400 mal soviel NaCl diosmirte als Gummi, so ist es sehr wahrscheinlich, dass trotz eventueller einmaliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit dieselbe mindestens sehr nahe dem Ausgleich war, und deshalb sowohl der Werth für NaCl, als auch die Verhältnisszahlen für Gummi u. s. w. zu klein ausfielen. Zum Beweise von welch grossem Einfluss es ist, welche Zeitdauer der Salzdiosmose als Vergleichseinheit gewählt wird, gebe ich hier die Diffusionsconstante für Gummi an, berechnet für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier unter Zugrundelegung des in 2, 4 u. s. w. Stunden diffundirten NaCl als jedesmalige Einheit.

Für Goldschlägerhäutchen ergibt sich:

bei 2 Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl	=	697/1308	=	1128 mal	u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
" 4 "	" "	=	470/1530	=	894 "	
" 6 "	" "	=	382/1023	=	790 "	
" 12 "	" "	=	362/1023	=	895 "	

geringer als für NaCl.

1) Graham, l. c. p. 55. 56.

Für Pergamentpapier ergibt sich:

bei	2 Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl		u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
			$\frac{961}{1037}$	= 1602 mal
"	4 "	" "	$\frac{705}{1293}$	= 989 "
"	6 "	" "	$\frac{596}{1401}$	= 846 "
"	12 "	" "	$\frac{379}{1620}$	= 770 "
"	24 "	" "	$\frac{379}{1620}$	= 385 "

geringer als für NaCl.

Der für 24 Stunden als Einheit erhaltene Werth ist dem von Graham angegebenen (400) auffallend nahe, und dass bei Goldschlägerhäutchen derselbe schon mit 12 Stunden als Einheit erreicht wird, hat seinen Grund eben in der doppelt so grossen Permeabilität des letzteren im Vergleich zu Pergamentpapier, denn das durchschnittliche Permeabilitätsverhältniss vom Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier ergibt sich auch bei diesen schwach diosmirenden Stoffen wie 1:0,5.

Das Verhalten der zwei verschiedenen Verwendungsformen der Diaphragmen (luftleer und nicht luftleer) gegenüber Lösungen von Krystalloiden veranschaulichen folgende Tabellen:

Temp. 15—16°. 5proc. Rohrzuckerlösung 6 Stunden.

Goldschlägerhäutchen, luftleer.		Pergamentpapier, luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	50 — 190	46 — 194
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0081 — 1,0018	1,0128 — 1,00095
hieraus nach Brix ¹⁾ mittelst		
Interpol. ber. Proc.-Geh.	2,081 — 0,463	3,282 — 0,244
Inhalt in Grammen . .	1,041 — 0,878	1,509 — 0,471

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 8 Stunden.

Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer.		Goldschlägerhäutchen, luftleer.
belegt	40 — 200	20 — 200
entnommen	63 — 177	34 — 186
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,045 — 1,0035	1,0074 — 1,0028
Procentgehalt etc. . .	3,716 — 0,899	1,902 — 0,756
Inhalt in Grammen . .	2,341 — 1,5912	0,647 — 1,350

1) Brix, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 24 Stunden.

Pergamentpapier, luftleer.		Pergamentpapier, nicht luftleer.	
belegt	20 — 200	40 — 200	
entnommen	34 — 186	51 — 189	
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0064 — 1,003	1,016 — 1,0038	
Procentgehalt etc. . . .	1,674 — 0,771	4,09 — 0,977	
Inhalt in Grammen . . .	0,569 — 1,434	2,081 — 1,8465	

Um die durch Zucker bewirkte Endosmose bei völligem Ausgleich zu beobachten, wurden vier Dialysatoren mit 10 Proc. Rohrzuckerlösung vier Tage stehen gelassen und ergaben:

Goldschlägerhäutchen, luftleer.		Goldschlägerhäut- chen, nicht luftleer.	
belegt	40 — 200	46 — 200	
entnommen	87 — 153	84 — 156	
Pergamentpapier, luftleer.		Pergamentpapier, nicht luftleer.	
belegt	40 — 200	40 — 200	
entnommen	76 — 164	62 — 178	

Temp. 14—16°. 5 Proc. NaCl. 6.24 Stunden.

(12 mm stark) Sandstein, luftleer.		(12 mm st.) Sandstein, nicht luftleer.	
belegt	40 — 400	40 — 200	
entnommen	62 — 378	40 — 200	
Silberverbrauch f. 5 cem .	18,85 — 1,22	34,4 — 3,14	
Gesamtverbrauch	246,2 — 82,2	276 — 62,8	
	1,447 — 0,542	1,623 — 0,369	

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 2.24 Stunden.

Thon A, luftleer.		Thon B, nicht luftleer.	
belegt	30 — 150	30 — 150	
entnommen	35 — 145	31 — 144	
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,005 — 1,0015	1,007 — 1,00135	
hieraus nach W. Schmidt ¹⁾			
Procentgehalt	1,9639 — 0,5367	2,4979 — 0,4830	
Inhalt in Grammen . . .	0,686 — 0,778	0,78537 — 0,7197	

1) W. Schmidt, Pogg. Ann 114. (190) p. 354. 1861.

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 4.24 Stunden.

	Thon A, luftleer.	Thon B, nicht luftleer.
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	38 — 142	31,5 — 148,5
Verbr. v. salpeters. Quecksilberoxyd f. 10 ccm Lös. ¹⁾	12,3 — 7,2	18,9 — 6
Inhalt in Grammen . . .	0,467 — 1,036	0,594 — 0,891

Sämmtliche Versuche bestätigen die von der Theorie geforderte Steigerung der Endosmose bei Anwendung eines evacuirtten Diaphragmas. Der Einfluss der Evacuation ist am stärksten bei Sandstein; bei Goldschlägerhäutchen ist er geringer, als bei Pergamentpapier, ein weiterer Umstand, der zu Gunsten des ersteren spricht, weil ein im allgemeinen variabler Factor die Abhängigkeit der Endosmose vom luftfreien Zustand des Diaphragmas sich bei ihm in den engsten Grenzen bewegt.

Mit den dialytischen Versuchen im engeren Sinne, zu welchen ich jetzt übergehe, bezweckte ich einmal die schon bisher wahrscheinliche hervorragende Brauchbarkeit des Goldschlägerhäutchens als Diaphragma eines Dialysators darzuthun, und ausserdem die Bedingungen festzustellen, unter welchen dialytische Trennungen den gelungensten Verlauf nehmen. Denn Zweck der praktischen Dialyse ist es ja nur, einen relativ leicht diosmirenden Stoff von solchen, die erheblich langsamer diosmiren, zu trennen, und je schneller dies geschieht, um so besser ist es. Durch Versuche müssen wir die Erfahrung zu gewinnen suchen, welches Volumenverhältniss der inneren und äusseren Flüssigkeit und eine wie oftmalige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die relativ bequemste und rascheste Trennung gestattet. Dass letzterer Umstand von eminenter Wichtigkeit ist, besonders bei rasch diffundirenden Stoffen, sah schon Graham²⁾ ein, indem er, ohne weiter darauf einzugehen, nur bemerkt: „ein viel kleineres Volumen (als das fünffache) äusseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur

1) Mohr, Titrimethode. 4. Aufl. p. 431.

2) Graham, l. c. p. 32.

wenigen Stunden stattfindet.“ Es hängt dies mit der seitdem gewonnen Erkenntniss zusammen, dass der sogenannten „Diffusionsconstanten“ eines Salzes der Sinn einer eigentlichen Constanten nicht zukommt, sondern dass dieselbe eine in jedem speciellen Falle verschiedene Grösse ist, die durch entsprechende Versuchsanordnung vergrössert oder verkleinert werden kann.¹⁾

Am schnellsten würde eine dialytische Trennung offenbar vor sich gehen, wenn die innere Lösung fortwährend mit destillirtem Wasser in Berührung stände, wenn also eine continuirliche Erneuerung des äusseren Wassers stattfinden würde. Es sind hierüber meines Wissens nach keine experimentellen Versuche angestellt worden, und wären dieselben wegen des zu grossen Verbrauches von destillirtem Wasser sowohl schwierig ausführbar, als auch infolge der zur Nachweisung irgend eines Stoffes ungeeigneten Flüssigkeitsmenge von geringem praktischen Werthe.

Wiebel²⁾, der einzige, welcher den Einfluss der strömenden Bewegung der Flüssigkeiten auf osmotische Erscheinungen bisher studirte, liess die Salzlösung an einem mit destillirtem Wasser gefüllten ruhenden Gefässe vorüberströmen, während für dialytische Zwecke das umgekehrte Verfahren verfolgt werden müsste.

Zunächst untersuchte ich nun bei Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier den Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, indem ich nachsah, wieviel Theile einer fünfprocentigen NaCl-Lösung in vier Stunden bei je einhalb-, ein- oder zweistündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit austraten. Zu diesem Zwecke wurde der Dialysator im ersten Falle am Ende jeder halben Stunde aus seinem Gefässe entnommen und sogleich in ein anderes Gefäss, das wiederum 200 ccm destillirtes Wasser enthielt, eingestellt. Wurde dann die in das erste Gefäss übergetretene Salzmenge bestimmt, so mussten zuletzt bei genügender Genauigkeit der angewandten Methode durch Addition des in

1) Wroblewsky, Wied. Ann. 13. p. 607 ff. 1881.

2) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaft, herausgeg. v. naturwiss. Verein. Hamburg 1880. 7. p. 59 ff.

den einzelnen halben Stunden, diffundirten NaCl, zu dem zuletzt noch im Dialysator befindlichen Reste die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl erhalten werden. Zugleich ergab sich durch Berechnung der in den einzelnen Zeitabschnitten übergetretenen relativen Mengen ein klares Bild des Verhaltens der Diffusionsgeschwindigkeit bei abnehmender Concentration der Lösung.

Temp. 16°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 50 Proc. NaCl, die äussere Flüssigkeit — 200 ccm — wurde am Schlusse jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Sil- berverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	101,5	0,5968	0,297
8 ¹ / ₂	69,7	0,4097	0,291
9	48,5	0,2851	0,287
9 ¹ / ₂	34,2	0,2010	0,284
10	23	0,1352	0,265
10 ¹ / ₂	16,2	0,0953	0,250
11	11,3	0,0664	0,238
11 ¹ / ₂	8,8	0,0517	0,243
12	6,7	0,0394	0,247
12 ¹ / ₂	5,3	0,0311	0,251
1	3,9	0,0228	0,254
Innen geblieb.	11,4	0,0670	—
	340,5	2,0015 g	

Taf. II Fig. 8.

Diese Tabelle beweist die grosse Genauigkeit, welche volumetrische Messungen zulassen, denn trotz der Bestimmung in zwölf gesonderten Abtheilungen überschreitet die erhaltene Summe die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl nur um 1,5 mg,

Die Zahlen der vierten Columnne sind die Quotienten aus dem am Schlusse eines bestimmten Zeitabschnittes ausgetretenen und dem am Anfang desselben im Dialysator befindlichen NaCl z. B. bei Beendigung des Versuches ergaben sich im Dialysator 11,4 ccm Silberverbrauch = 0,0670 g, während der letzten halben Stunde ausgetreten waren 0,0228 g; also war das Verhältniss des in Lösung befindlichen zum übergetretenen NaCl:

$$\frac{0,0228}{0,0670 + 0,0228} = \frac{0,0228}{0,0898} = 0,254.$$

Wurde aus der jeweils im Dialysator befindlichen Salzmenge der Procentgehalt der betreffenden Lösung berechnet, so ergab sich, dass bei einem

Procentgehalt:	0,225 — 254	Proc. austraten.
"	0,529 — 238	" "
"	1,267 — 265	" "
"	2,457 — 287	" "
"	5 — 297	" "

Es findet also die schon von verschiedenen Autoren (zuletzt Wroblewsky¹⁾) behauptete Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Concentration der Lösung ihre Bestätigung; allerdings nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung, von dem an ich wenigstens bei Goldschlägerhäutchen immer wieder eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtete, während v. Wroblewsky¹⁾ auf photometrischem Wege eine stetige Abnahme constatirte. Natürlich ist bei zunehmender Verdünnung bei volumetrischer Messungsmethode immer mehr eine Ungenauigkeit zu befürchten, und constatire ich deshalb nur das erhaltene Resultat, ohne weitere Schlussfolgerungen daran zu knüpfen.

Der Inhalt des Dialysators war während des ganzen Versuchs von 40 auf 47,5 ccm gestiegen, während das Volumen aussen die ersten fünfmal um je 2,5, 2, 1,5, 1 und 0,5 ccm abgenommen hatte. Bei den folgenden Dialysen war eine Verringerung des Volumens der äusseren Flüssigkeit nicht mehr zu bemerken.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
3	181,8	1,0689	0,534
4	75,2	0,4422	0,475
5	35,6	0,2093	0,429
6	19,8	0,1163	0,418
Innen geblieb.	27,6	0,1623	—
	340,0	1,9990 g	

1) v. Wroblewsky, Wied. Ann. 13. p. 607. 1881.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder zweiten Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in cem	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
4	235,6	1,385	0,687
6	68,6	0,4033	0,650
Innengeblieb.	36,9	0,2169	—
	341,1	2,0052 g	

Binnen vier Stunden sind also bei $\frac{1}{2}$, 1-, 2-stündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit von 2 g NaCl übergetreten:

1,842; 1,8367; 1,7883; 1,5330

und im Dialysator geblieben:

0,158; 0,1633; 0,2117; 0,467,

was einem jeweiligen Procentgehalt von 0,336; 0,347; 0,450; 0,994 Proc. entspricht.

Bei halbstündigem Wechsel enthielt demnach in vier Stunden, unter Anwendung eines Goldschlägerhäutchens als Diaphragma, die Lösung im Dialysator nur mehr $\frac{1}{3}$, und bei zweistündigem Wechsel noch nicht $\frac{1}{2}$ mal soviel NaCl, als wenn keine Erneuerung der äusseren Flüssigkeit stattgefunden hätte.

Handelt es sich nicht um Dialysen in möglichst kurzer Zeit, so ist es wegen des erheblich geringeren Verbrauchs von destillirtem Wasser am einfachsten, die Diffusion erst kurz nach erfolgtem Ausgleich zu unterbrechen, — also bei NaCl und Goldschlägerhäutchen nach sechs Stunden.

Hierdurch lässt sich in 24 Stunden bei einer endosmotischen Zunahme von 40 auf 47 ccm folgende Verdünnung erzielen.

nach St.	Inh. a. NaCl in g aussen	Inh. a. NaCl in g innen	Procentgeh. d. inneren Lös.
6	1,61	0,39	0,830
12	0,312	0,078	0,156
18	0,0612	0,0148	0,0315
24	0,0119	0,00281	0,006

Dass absolute Reinheit nie herzustellen ist, dürfte aus dem Gesagten hervorgehen; die nach je weiteren sechs Stunden noch vorhandenen NaCl-Mengen bilden eine unendlich fallende geometrische Progression, deren Quotient in unserem Falle gleich 1,9, und deren Anfangsglied gleich 2 ist. Doch ist der Salzgehalt der oberen Lösung schon nach 24 Stunden ein so minimaler, dass für die meisten praktischen Fälle, schon nach dieser relativ kurzen Zeit, NaCl als entfernt angesehen werden kann, wenigstens ist es auf volumetrischem Wege nicht mehr sicher nachweisbar.

Ähnliche Resultate ergaben auch die Versuche mit Pergamentpapier, natürlich mit den durch dessen schwächere Permeabilität bedingten Abweichungen.

Temp. 15–16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) dest. Wasser, wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
7	92	0,5410	0,270
8	65	0,3822	0,252
9	46	0,2705	0,240
10	32	0,1882	0,232
11	26	0,1529	0,255
12	21	0,1235	0,264
1	16,2	0,0953	0,269
2	11,4	0,0660	0,270
Innen geblieb.	30,9	0,1816	
	340,5	2,0012 g	

Taf. II. Fig. 9.

Temp. 15–16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm. fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) destillirtes Wasser, wurde alle zwei Stunden erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in mg	Relatives Diffusat
8	154	0,9055	0,453
10	75	0,4410	0,405
12	42,4	0,2495	0,382
2	26	0,1529	0,378
Innen geblieb.	43	0,2528	—
	340,4	2,0017 g	

Wurde unter denselben Verhältnissen die äussere Flüssigkeit erst nach vier Stunden erneuert, so ergab sich:

Entnommen um	Gesamt. Sil- berverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
10	225	1,324	0,612
2	66,4	0,390	0,565
Innen geblieb.	49,2	0,289	—
	340,6	2,003	

Es sind also binnen acht Stunden bei ein-, zwei-, vierstündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit ausgetreten: 1,819, 1,749, 1,714, 1,569 g und innen geblieben: 0,181, 0,251, 0,286, 0,431, was bei einer endosmotischen Zunahme auf 42—45 ccm einem jedesmaligen Procentgehalt der inneren Lösung von:

$$0,377, \quad 0,534, \quad 0,624, \quad 0,958$$

entspricht. Immer ergibt sich demnach, dass die doppelte Zeit nöthig ist, um mit Pergamentpapier denselben Trennungseffect zu erzielen, wie mit Goldschlägerhäutchen. Deshalb ist, wenn die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit erst zur Zeit des völligen Ausgleichs (bei dem von mir benutzten Pergamentpapier und NaCl etwa 12 Stunden) vorgenommen wird, die erzielte Verdünnung einer 5 Proc. Lösung binnen 24 Stunden:

$$\text{nach 12 Stunden} = 0,383 \text{ g} = 0,833 \text{ Proc.}$$

$$\text{„ 24 „} = 0,0716 \text{ „} = 0,156 \text{ „}$$

und nach x weiteren Zeiträumen von je 12 Stunden:

$$(I) \quad = g : \left(\frac{u + o + E}{o + E} \right)^x = g \cdot \left(\frac{o + E}{u + o + E} \right)^x,$$

wo g die Anzahl Gramme von NaCl in Lösung, u die unten, o die oben befindliche Flüssigkeit und E die Endosmose in Cubikcentimetern bedeutet. Die Formel gilt innerhalb der Grenzen, in welchen binnen einer bestimmten Zeit t noch Ausgleich erfolgt bei x maliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit in der Zeit $x \cdot t$.

Auch bei der succesiven Verdünnung der Flüssigkeit im Pergamentdialysator ergab sich zuerst ein allmähliches Sinken

der Diffusionsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, von dem aus sie sich dann wieder hob.

Wie schon früher erwähnt, vollzieht sich natürlich die Verdünnung der oberen Flüssigkeit bei vergrössertem Volumen der unteren entsprechend rascher; je grösser nun verhältnissmässig das untere Volumen genommen wurde, um so mehr empfiehlt es sich, bis zum Ausgleich diosmiren zu lassen. Es lässt sich auf diese Weise bei unbeschränktem Verbräuche von destillirtem Wasser mittelst Goldschlägerhäutchens schon in sechs Stunden eine erhebliche Herabminderung der Concentration erzielen. Denn wenn in sechs Stunden bei einer Belegung von 40—200 ccm 1,61 g austreten und 0,39 g $= g: (o + E + u) / (o + E)$ zurückbleiben, so gehen bei einer Belegung von 40—400 ccm 1,7898 g weg und bleiben 0,2102 $= g: (o + E + 2u) / (o + E)$ g zurück, und es ist bei x facher Vergrösserung der unteren Flüssigkeit demgemäss der Rückstand auf dem Dialysator:

$$(II) \quad = g: \frac{o + E + xu}{o + E} = g \cdot \frac{o + E}{o + E + xu}.$$

(II) mit (I) verglichen, zeigt deutlich, dass es viel vortheilhafter ist, dieselbe Quantität destillirten Wassers zu wiederholter Erneuerung, als zu einmaliger Vergrösserung der äusseren Flüssigkeit zu benutzen; denn im ersten Falle ist x Exponent des ganzen Nenners, durch den das ursprünglich vorhandene NaCl dividirt wird, im zweiten Falle nur Factor eines additiven Gliedes dieses Nenners.

Wird o , d. i. die in den Dialysator gebrachte Flüssigkeit um das y fache vermehrt, so verlangsamt sich die Verdünnung; denn man hat dann für den oben gebliebenen Rest von NaCl den Werth $yg \cdot (E + y \cdot o) / (u + E + y \cdot o)$, und dieser Werth ist grösser, als $yg \cdot (E + o) / (u + E + o)$. Tritt gleichzeitig Vermehrung der äusseren Flüssigkeit um das x fache ein, so ist der Rest oben $= yg \cdot (E + y \cdot o) / (ux + E + y \cdot o)$, derselbe wird also wieder entsprechend verkleinert. Ersteren Fall, die Verminderung des relativen Diffusats durch Vergrösserung des Volumens im Dialysator, deutet schon Graham¹⁾ an.

1) Graham, l. c. p. 31.

Der tiefgehende Unterschied, den Graham¹⁾ zwischen Colloiden und Krystalloiden als bestehend annahm, reducirte sich seitdem beträchtlich, und wir verbinden gegenwärtig²⁾ bei dialytischen Untersuchungen mit dem Namen „Colloid“ nur noch den Begriff eines verhältnissmässig langsam diffundirenden Körpers gegenüber einem Krystalloid, welche Bezeichnung wir allen verhältnissmässig rasch diffundirenden Körpern zutheilen. Doch liesse sich, wie schon aus den von Graham³⁾ angeführten Tabellen ersichtlich ist, jedenfalls eine fortlaufende Reihe der Permeabilitätscoefficienten ohne grosse Intervalle feststellen, wenn nur passende Stoffe zahlreich genug ausgewählt würden.

Die Hauptresultate, welche ich mit den von mir ausgewählten Stoffen und den als brauchbar erkannten Diaphragmen bei der Dialyse von Lösungsgemischen erzielte, sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Die erste derselben ist, um den Gang der ziemlich complicirten Methode klarzulegen, welche W. Schmidt⁴⁾ zuerst anwandte, um den Inhalt eines Lösungsgemisches getrennt zu bestimmen, etwas ausführlicher behandelt.

Temp. 17°. Thon, luftleer. 4.24 Stunden.

Belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzucker u. 15 ccm fünfproc. NaCl.

belegt	30 — 150
entnommen	40 — 140
Gesammtsilberverbrauch in ccm .	30,87 — 96,64
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,1816 — 0,5682
Hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,454 — 0,406

Ich kann mir nun 100 ccm des innen befindlichen Lösungsgemisches zusammengesetzt denken aus $a = 45,4$ g einproc. Kochsalzlösung und aus $100 - a = 54,6$ g Rohrzuckerlösung vom specifischen Gewichte x . Dann ist nach Schmidt das specifische Gewicht des Lösungsgemisches:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2} \right).$$

1) Graham, l. c. p. 2.

2) Pfeffer, l. c. p. 34. Anm. 3.

3) Graham, l. c. p. 35. 36.

4) W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. p. 387 ff. 1861.

In dieser Formel ist s durch directe Messung, a und s_1 durch Messung und Berechnung bekannt; also kann $s_2 = x$ berechnet werden. Es ist nämlich:

$$x = s_2 = \frac{s s_1 (100 - a)}{100 \cdot s_1 - s \cdot a}$$

Im gegebenen Falle war:

Innen	Aussen
$s = 1,0085$	$s = 1,0036$
$a = 45,4$ ccm einproc. NaCl-Lösung	$a = 40,6$
spec. Gew. der einproc. Lösung $s_1 = 1,0073$	$s_1 = 1,0073$
$100 - a = 54,6$	$100 - a = 59,4$
$s_2 = 1,0094$	$s_2 = 1,00105$

Aus dem spezifischen Gewichte s_2 wird nun unter Zuhilfenahme der entsprechenden, schon früher angeführten Tabellen der Procentgehalt berechnet; hier ergibt sich nach Brix¹⁾, dass in 100 ccm des Lösungsgemisches 54,6 ccm vom spezifischen Gewichte 1,0094 und vom Procentgehalte 2,413 enthalten sind. Daraus endlich findet man die Menge des in den 40 ccm des oben befindlichen Lösungsgemisches enthaltenen Zuckers:

$$\frac{2,413 \cdot 54,6 \cdot 40}{100 \cdot 100} = 0,527 \text{ g.}$$

	Aussen
Procentgehalt d. (100 - a) ccm	2,413
Inhalt an Zucker in Grammen	0,527

Es trat also aus dem Lösungsgemisch im Dialysator ca. 7,5 mal soviel NaCl aus als Zucker.

Temp. 17°. Thon, nicht luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohruckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung. 424 Stunden.

Innen	Aussen
belegt	30
entnommen	33
Gesamtsilberverbrauch in ccm .	42,5
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,2498
hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,763
$a = 76,3$	34
$100 - a = 23,7$	66
$s = 1,0123$	1,003
$s_1 = 1,0073$	1,0073
$s_2 = 1,0287$	1,00078
Procentgehalt von 100 - a ccm .	7,247
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,5667

1) Brix, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15°. Thon, luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. Harnstofflösung 6.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	40	140
Verbr. v. salpeters. Quecksilberoxyd in ccm für 10 ccm . . .	4,2	4,2
Inhalt an Harnstoff in Grammen	0,168	0,588
Procentgehalt der Harnstofflösung	0,42	0,42
$\alpha = 42; 100 - \alpha = 58$		42-58
spec. Gew. d. einproc. Harnstofflös.	1,0028	$s_1 = 1,0028$
spec. Gew. d. Lösungsgemisches .	1,0037	$s = 1,0019$
$s_2 = 1,0078$		$s_2 = 1,00123$
Proc.-Geh. a. Zucker v. 100 - α ccm	2,008	0,321
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,466	0,279

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt 24 Stunden mit:

15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. KCl-Lösung		15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung		
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	140	34	146
Gesamtsilberverbrauch in ccm	40	61	70	58
Inhalt in Grammen	0,2984	0,4551	0,412	0,341
hieraus ber. Procentgeh. an KCl	0,878	0,312	1,212	0,2336
$\alpha =$	87,8	31,2	12,1	23,36
			zehnproc. Lsg.	1proc. Lsg.
$100 - \alpha =$	12,2	68,8	87,9	76,64
$s =$	1,0145	1,00225	1,0165	1,0021
spec. Gew. d. 1 proc. KCl-Lös. $s_1 =$	1,0067	1,0067	$s_1 = 1,0736$	1,0073
$s_2 =$	1,073	1,00023	$s_2 = 1,0091$	1,0019
Procentgehalt an Zucker in				
$100 - \alpha$ ccm	17,045	0,0591	2,337	0,0616
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,7079	0,05349	0,69729	0,06901

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt mit fünfproc. Rohrzuckerlösung 4.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	34	145
specifisches Gewicht	1,0095	1,0015
hieraus berechneter Procentgehalt	2,439	0,385
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,95365	0,55825

Temp. 16°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. ClNa und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$\frac{1}{2}$ St.	$1\frac{1}{2}$ St.	$3\frac{1}{2}$ St.	$3\frac{1}{2}$ St.
Silberverbrauch in ccm . . .	198 ccm	198 ccm	198 ccm	46 ccm
Inhalt an NaCl in Grammen .	33,6	42,3	48	46,1
hieraus ber. Procentgeh. an NaCl	0,1975	0,2487	0,2822	0,2711
$a =$	0,1	0,1256	0,1425	0,5893
$100 - a =$	10	12,56	14,25	58,93
$s =$	90	87,44	85,75	41,07
$s_1 =$	1,0008	1,00104	1,0018	1,011
$s_2 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm .	1,00008	1,00015	1,0003	1,0163
Inhalt an Zucker in Grammen	0,02056	0,0385	0,0771	4,161
	0,086638	0,06663	0,130908	0,786

Zucker wurde also im ganzen gefunden 1,02017 g.

Temp. 16°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$\frac{1}{2}$ St.	$1\frac{1}{2}$ St.	$3\frac{1}{2}$ St.	$3\frac{1}{2}$ St.
Silberverbrauch in ccm . . .	199 ccm	198,5 ccm	198,5 ccm	44 ccm
Inhalt an NaCl in Grammen .	29	40,5	46,5	54
Procentgehalt an NaCl . . .	0,17059	0,2381	0,2744	0,3175
$a =$	0,0857	0,125	0,1383	0,588
$100 - a =$	8,57	12,5	13,83	58,8
$s =$	91,43	87,5	86,17	41,2
$s_1 =$	1,0007	1,00102	1,00125	1,0113
$s_2 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm .	1,000076	1,000143	1,00029	1,017
Inhalt an Zucker in Grammen	0,01953	0,03675	0,07435	4,34
	0,03552	0,0634	0,12748	0,7867

Zucker wurde also im ganzen gefunden: 1,0131 g.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohr-

zucker; die äussere Flüssigkeit wurde 1,3 und 9 Stunden nach Beginn des Versuches erneuert.

	Aussen befanden sich nach				Innen nach
	1 St.	3 St.	9 St.	21 St.	21 St.
entnommen	196	197	197	196	54
Silberverbrauch in cem	66,6	31,3	24,9	10,4	2,7
KCl in Grammen . .	0,4968	0,2335	0,1856	0,0779	0,0201
Procentgehalt an KCl	0,2535	0,1179	0,0947	0,0382	0,0382
$a =$	25,35	11,79	9,47	3,82	3,82
$100 - a =$	74,65	88,21	90,53	96,18	96,18
$s =$	1,0019	1,0011	1,001	1,0009	1,0017
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00025	1,00034	1,00064	1,00067	1,00148
Procentgeh. an Zucker	0,06425	0,0874	0,1619	0,1722	0,3808
Zucker in Grammen .	0,094	0,1518	0,2887	0,3246	0,1975

Der Gesamttinhalt an Zucker ergibt sich hier = 1,0566 g. Wie vorausszusehen, ist das Ergebniss der Zuckerbestimmung in dem Lösungsgemisch etwas weniger genau, als der in dem Gemisch befindlichen Mengen von NaCl und KCl. Währenddem bei letzteren das Gesamtergebniss nur selten um mehr als 1 Proc. von dem anfangs hineingegebenen Quantum abweicht, sich aber meist in noch beträchtlich engeren Grenzen bewegt, kommen bei ersterem Stoff Abweichungen bis über 5 Proc. vor, eine Folge der wegen der erheblich complicirteren Bestimmungsmethode vermehrten Fehlerquellen.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 40 cem fünfproc. KCl. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	cem	Silberverbr. in cem	Inhalt an KCl in g	Relatives Diffusat
8	195	112	0,835	0,417
8 ¹ / ₂	197	63,5	0,4737	0,407
9	199	36,7	0,2739	0,396
9 ¹ / ₂	199,5	18,4	0,1373	0,328
10	200	11	0,0746	0,293
Innen	50	26,6	0,0258	
		286,2	2,0003	

Von einer fünfproc. NaCl-Lösung traten durch nicht luftleeres Goldschlägerhäutchen in der ersten halben Stunde 0,5968 und während der ersten $2\frac{1}{2}$ Stunden bei gleichfalls halbstündiger Erneuerung 1,6328 g aus. Die hier diesen Zeiten entsprechenden Zahlen sind 0,835 und 1,9745. Hieraus berechnet sich die relative Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe unter Zugrundelegung der in einer halben Stunde diffundierten Salzmengen KCl:NaCl wie 1:0,72, und wenn man die in $2\frac{1}{2}$ Stunden diffundierten Gesamtmengen in Betracht zieht:

$$\text{KCl:NaCl} = 1:0,827.$$

Graham¹⁾ gibt das ungefähre Diffusionsvermögen dieser beiden Salze = 1:0,841 an, wobei er aber eine beträchtlich längere Diffusionsdauer wählte.

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm zehnproc. Zucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

	Aussen befanden sich um					Innen um 10
	8 St.	$8\frac{1}{2}$ St.	9 St.	$9\frac{1}{2}$ St.	10 St.	
ccm =	196	197,5	198,5	200	200	48
Silberverbrauch						
in ccm . . .	50,4	28,8	18	11	7,9	17,3
KCl in g . . .	0,376	0,2151	0,138	0,0821	0,0589	0,1291
Procentgehalt an						
KCl	0,1909	0,1085	0,0693	0,0412	0,0294	0,269
$\alpha =$	19,09	10,86	6,93	4,12	2,94	26,9
$100 = \alpha =$	80,91	89,14	93,07	95,88	97,06	73,91
$s =$	1,0014	1,00085	1,0006	1,00041	1,00032	1,0075
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00015	1,000135	1,00014	1,00014	1,00014	1,0188
Procentgehalt an						
Zucker . . .	0,0385	0,03469	0,036	0,036	0,0359	4,83
Inhalt an Zucker						
in g	0,061053	0,06092	0,06633	0,068684	0,069657	1,7139

1) Graham, l. c. p. 19.

Temp. 17°. Schweinsblase luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Aussen wurden entnommen					Innen um 12 St.
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	
ccm =	200	200	200	200	41
Inhalt an KCl in g .	0,8282	0,1875	0,1343	0,1130	0,2387
Procentgeh. an KCl .	0,1641	0,0937	0,0671	0,0565	0,582
$a =$	16,41	9,37	6,71	5,65	58,2
$100 - a =$	83,59	90,63	93,29	94,35	41,6
$s =$	1,0013	1,0007	1,0006	1,0005	1,0124
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00024	1,00018	1,00015	1,000125	1,0166
Procentgeh. an Zucker	0,0617	0,0462	0,0385	0,03212	4,244
Inhalt an Zucker in g	0,10315	0,083742	0,07183	0,06061	0,7236

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Aussen wurden entnommen um					Innen um 12 St.
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	
ccm	196	198	199	200	48
Silberverbr. in ccm .	72,6	34,5	13	7	7
KCl in Grammen .	9,5409	0,2573	0,097	0,0522	0,0522
Procentgeh. an KCl .	0,276	0,130	0,0487	0,0261	0,1087
$a =$	27,6	13	4,87	2,61	10,87
$100 - a =$	72,4	87	95,13	97,39	89,13
$s =$	1,00203	1,00105	1,0005	1,0003	1,0064
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00026	1,000224	1,00018	1,00013	1,0063
Procentgeh. an Zucker	0,0668	0,0575	0,0464	0,0334	1,619
Inhalt an Zucker in g	0,09458	0,09907	0,08779	0,065056	0,6764

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9996 g

" " " " " Zucker " 1,0139 g.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen um				Innen um
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	12 St.
ccm	198,5	199	199,5	200	43
Silberverbr. in ccm	36,5	24,5	17,5	13	42,5
KCl in Grammen	0,2723	0,1827	0,1305	0,0970	0,3170
Proc. Geh. an KCl	0,1371	0,0918	0,0654	0,0485	0,7372
$a =$	13,71	9,18	6,54	4,85	73,72
100 - $a =$	86,29	90,82	93,46	95,15	26,28
$s =$	1,00102	1,00073	1,00054	1,0004	1,01325
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,000125	1,000125	1,000107	1,000083	1,0293
Proc.-Gh. a. Zucker	0,03097	0,03097	0,0275	0,02132	7,394
Inh. a. Zucker in g	0,005273	0,05535	0,050962	0,04147	0,82582

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9995 g

" " " " " Zucker " 1,02633 g.

Die vorliegenden Versuche, die aus einer grösseren Anzahl angestellter ausgewählt sind, zeigen, dass auch verhältnissmässig rasch diffundirende Körper, also die sogenannten Krystalloide, durch Dialyse voneinander getrennt werden können. Dies ist natürlich umso vollständiger und schneller möglich und mit umso geringerem, gleichzeitigem Uebertritt des schwächer diosmirenden Körpers verbunden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden im Gemische befindlichen Stoffe auseinander liegen.

Der Trennungsvorgang wird im allgemeinen durch den Umstand begünstigt, dass sich die Diffusionsschnelligkeit der einzelnen Stoffe im Lösungsgemisch meist zu Gunsten des rascher diosmirenden Körpers verschiebt, und dies umso mehr, je grösser der Unterschied der Geschwindigkeiten ist, mit welcher die einzelnen Stoffe für sich diosmiren. Letzteres Verhältniss glaubte man früher durch die „Diffusionsconstanten“ ein- für allemal ausdrücken zu können. So gab Graham¹⁾ für die Diffusionsgeschwindigkeiten einer 2proc.

1) Graham, Lieb. Ann. 121. p. 36. 1862.

NaCl und einer 2 proc. Rohrzuckerlösung das Verhältniss: 1:0,472 an. Voit¹⁾ und Beilstein berechneten die Diffusionsconstanten für Zucker, ClNa und ClK = 0,314 = 1,74:2,074. Dagegen wurde, wie schon erwähnt, in neuester Zeit von v. Wroblewski²⁾ nachgewiesen, „dass eine eigentliche Diffusionsconstante nicht existire, sich vielmehr in jedem speciellen Falle der Versuchsanordnung auch specielle Werthe ergeben.“ Letztere Anschauung bestätigt sich auch durch meine Versuche.

So ergibt sich die Diffusionsschnelligkeit von NaCl aus den Tabellen p. 240, 241, 250, 255, 257, wenn man die Menge Zucker, welche in 6 Stunden durch Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier diffundirte, mit jener Menge NaCl als Einheit vergleicht, welche in 6, 4, 2, 1 Stunden durch Goldschlägerhäutchen diosmirte, 1,9, 2,5, 4,5, 7,2 mal so gross und bei der Diffusion durch Pergamentpapier 3, 5,7, 6, 6,9 mal so gross, als die von Rohrzucker. Bei gleicher Concentration beider Stoffe (NaCl und Zucker 5 Proc.) traten aus dem Lösungsgemisch durch gewöhnliches Pergamentpapier 4,8 und durch luftleeres Pergamentpapier 5,4 mal soviel g NaCl als Zucker.

Aus einem Lösungsgemisch, das KCl und Zucker zu je 5 Proc. enthielt, diffundirte durch gewöhnliches Pergamentpapier während der ersten Stunde 5,3 mal und durch luftleeres Goldschlägerhäutchen 5,7 mal soviel KCl als Zucker.

Haben die beiden Lösungen des Lösungsgemisches ungleichen Procentgehalt, so tritt, wenn der langsamer diosmirende Stoff mit mehr Procenten vorhanden ist, diese Herabminderung der demselben zukommenden Diffusionsgeschwindigkeit in erhöhtem Grade auf. Wenn es sich um Reinigung einer Lösung von Salzen u. s. w. oder um Bestimmung von Arsenik und dergleichen in einer Flüssigkeit handelt, ist dies immer der Fall. So trat aus dem Lösungsgemisch, das aus 10 Proc. Zucker und 5 Proc. KCl zusammengesetzt war, während der ersten halben Stunde mehr als sechsmal und während der dritten halben Stunde noch mehr

1) Voit u. Beilstein, Pogg. Ann. **130**. p. 233, 423. 1867.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. **13**. p. 607. 1881.

als zweimal soviel KCl aus, als Zucker, obwohl jetzt die Flüssigkeit oben nur mehr 2 Proc. ClK und noch 9,5 Proc. Zucker enthielt.

Bei Diffusionsversuchen mit Lösungsgemischen in überstehendes Wasser, ohne Diaphragma, constatirt schon Graham¹⁾, „dass die Ungleichheit in dem Diffusionsvermögen bei gemischten Salzen vergrößert ist, und die wirklich eintretende Scheidung derselben somit diejenige übertrifft, welche man nach dem relativen Diffusionsvermögen der gemischten Substanzen erwarten sollte, und deutet später an, dass dazwischen gebrachte Scheidewände diesen Umstand nicht ändern dürften.

Doch ist die Vermehrung des Scheidungsvermögens zweier Stoffe bei der reinen Hydrodiffusion grösser als bei Anwendung eines Diaphragmas, weil in ersterem Falle die obersten Schichten den rascher diffundirenden Körper in grossem Ueberschuss enthalten und durch Herausheben derselben mittelst der Pipette also die Menge des einen Stoffes beträchtlich verkleinert wird, während vom schwächer diffundirenden Körper nur ein viel kleineres Quantum bis in die obersten Schichten vordringt und infolge dessen mit entnommen wird. So fand Graham²⁾ in den oberen 6 von 16 Schichten zusammen 72 Proc. KCl und nur 28 Proc. NaCl.

Bei der Diffusion durch ein Diaphragma muss dagegen der Gesamttinhalt der äusseren Flüssigkeit untersucht werden, ohne dass nach einzelnen Schichten unterschieden werden könnte. Es stellt sich also das Verhältniss ähnlich, wie wenn bei reiner Hydrodiffusion sämtliche aufgelagerte Schichten zugleich abgeschöpft und ihr Gesamttinhalt bestimmt würde. Allerdings erfordert die Scheidung mittelst reiner Hydrodiffusion viel grössere experimentelle Sorgfalt und verhältnissmässig lange Zeit, bis ein entsprechendes Quantum des diffusibleren Stoffes in die obersten Schichten gelangt ist.

1) Graham, l. c. p. 19, 30.

2) Graham, l. c. p. 20.

Sollen dagegen zwei Stoffe, welche beide eine beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, durch Gefässdiffusion, also im Dialysator getrennt werden, so empfiehlt es sich, das äussere Wasser in möglichst kurzen Zeiträumen zu wechseln. Denn die Concentration der äusseren Flüssigkeit nimmt in Bezug auf den diffusiblen Stoff rascher zu, als in Hinsicht auf den weniger diffusibeln, und verlangsamt deshalb alsbald den fernerer Uebergang des ersteren mehr, als den des letzteren.

Je höher der Permeabilitätscoefficient des betreffenden Diaphragmas ist, in desto geringeren Zwischenräumen ist natürlich die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit angezeigt. Ist bei Pergamentpapier einstündige Erneuerung hinreichend, so ist dem entsprechend bei Goldschlägerhäutchen halbstündige empfehlenswerth. Letzteres Diaphragma gestattet überhaupt die schnellste Entfernung des diffusibleren Stoffes. So war bei Anwendung desselben und einstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit nach vierstündiger Dialyse der ursprünglich 5 Proc. betragende KCl-Gehalt des zu trennenden Lösungsgemisches auf $\frac{1}{10}$ Proc. — bei Anwendung von Pergamentpapier unter den gleichen Umständen aber erst auf $\frac{7}{10}$ Proc. herabgesunken. Dabei waren bei Pergamentpapier 18 Proc. und bei Goldschlägerhäutchen 33 Proc. Zucker durchgegangen. Bei der Dialyse durch Goldschlägerhäutchen und halbstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit war der Procentgehalt eines ursprünglich 5 Proc. KCl enthaltenden Lösungsgemisches nach $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 0,27 Proc. herabgesunken, während gleichzeitig von den vorhandenen 2 g Zucker nur 0,29 g diffundirt waren.

Aenderung der Temperatur wirkt bei Gebrauch einer Scheidewand viel weniger auf die Trennung ein, als bei reiner Hydrodiffusion, und waren deshalb die geringen Temperaturschwankungen während meiner Versuche von keinem bemerkenswerthen Einfluss auf deren Resultate.

Der luftfreie Zustand eines Diaphragmas beschleunigt im allgemeinen mehr den Durchgang des diffusibleren Stoffes und begünstigt infolge dessen die Trennung. Es ist dies auch leicht verständlich, da durch die Evacuation ja nur die

rel
Dif
über
wir
keit
Sin
das
Mol
dios
nir
mat
in A
mö
nur
Mol
gege
vers
Was
ande
hau
lich
Erne
Lös
dios
gröss
pers
näml
mehr
molec
sich
ten g
1)
1867,
2)
3)

relativ kleinsten capillaren Räume den schon früher für die Diffusion in Betracht kommenden hinzugefügt werden.

Was die Mengen des in jedem einzelnen Zeitabschnitt übertretenden, langsamer diffundirenden Stoffes betrifft, so wirken auf die ursprüngliche relative Diffusionsgeschwindigkeit desselben offenbar drei Hauptfactoren in verschiedenem Sinne modificirend ein. Vermindernd wirkt der Umstand, dass, weil — wie schon Graham annahm — die einzelnen Molecüle der in der Lösung befindlichen Körper für sich diosmiren, die des diffusibleren denen des langsamer diosmirenden Stoffes auch einen Theil der Poren und intertragmatischen Zwischenräume verlegen und zur eigenen Diffusion in Anspruch nehmen, welche den letzteren ausserdem vermöge ihrer Molecularbeschaffenheit offen gestanden wären.

Gleichviel ob nun diese Erscheinung ihre Hauptursache nur in der verschiedenen grossen räumlichen Ausdehnung der Molecüle hat, wie es Traube¹⁾ wenigstens für amorphe gegenüber krystallisirenden Körpern annimmt, oder in der verschiedenen grossen Anziehung, resp. Abstossung zwischen Wasser und Diaphragma einerseits und den gelösten Stoffen andererseits, wie Pfeffer²⁾ und Willibald Schmidt³⁾ behaupten, soviel ist sicher, dass sie als die Trennung beträchtlich förderndes Element fast immer beobachtet werden konnte.

Andererseits ist zu erwarten, dass, weil bei fortgesetzter Erneuerung der äusseren Flüssigkeit der Procentgehalt des Lösungsgemisches im Dialysator in Bezug auf den schneller diosmirenden Stoff bald sehr klein wird, deshalb später ein grösserer Bruchtheil des weniger rasch diosmirenden Körpers auszutreten vermag. Je weniger Molecüle des ersteren nämlich sich noch in der oberen Lösung befinden, umso mehrere der im gegebenen Falle für beide Stoffe vorhandenen, molecularen und capillaren Durchgangsgelegenheiten, deren sich anfangs jene, vermöge ihrer durch was immer veranlassenden grösseren Diffusionsgeschwindigkeit bemächtigt hatten,

1) Traube, Reichert's u. Du Bois Reymond's Archiv f. Anatomie. 1867. p. 131.

2) Pfeffer, l. c. p. 43.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. p. 386. 1861.

werden nun wieder für den langsamer diosmirenden Körper frei.

Dazu kommt ferner, dass besonders bei Diaphragmen mit grosser Permeabilität schon nach ein paarmaliger Erneuerung auch der Procentgehalt des langsamer diosmirenden Stoffes, wenn auch nur in geringem Grade, vermindert wird, und dieser Umstand wieder als die fernere Diffusionsgeschwindigkeit vermindern in Betracht gezogen werden muss. Natürlich überwiegt bei fortgesetzter Erneuerung dieser letztere Factor die beiden Vorhergehenden von einem gewissen Zeitpunkt an, und die Mengen des durchgegangenen, schwächer diosmirenden Körpers werden nun constant kleiner. Doch dürfte es nicht leicht gelingen, in diese von so verschiedenen Factoren bedingte, verwickelte Function wünschenswerthe Klarheit zu bringen.

Ich gehe nun über zu dem letzten Theil meiner Versuche, welche die Trennung von solchen Lösungsgemischen zum Gegenstand hatten, in denen der eine Körper grosses, der andere relativ kleines Diffusionsvermögen besitzt, also zur Trennung von Krystalloiden und Colloiden im Sinne Graham's. Auch hier bildete der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, sowie der Anwendung von luftfreien gegenüber gewöhnlichen Diaphragmen — in erster Linie natürlich Goldschlägerhäutchen — Hauptgegenstand der Untersuchung, obwohl auch der dem Stoffübertritt entgegengesetzten Wasserbewegung, der Endosmose, volle Beachtung geschenkt wurde.

Temp. 16—17°. Thon, luftleer, belegt. 3.24 Stunden mit 15 cem fünfproc. Gummi und

	15 cem 5-proc. KCl		15 cem 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	146	34	146
Silberverbrauch in cem . . .	33	68	45,1	83,2
Inhalt an KCl in Grammen .	0,2462	0,5073	0,2652	0,4704
Procentgehalt an KCl . . .	0,7241	0,3475	0,78	0,3222

15 ccm 5-proc. KCl			15 ccm 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
$a =$	72,41	34,75	78	32,22
$100 - a =$	27,59	65,25	22	67,78
$s =$	1,0127	1,00233	1,0135	1,0023
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,0285	0,9998 = 1	1,0361	0,9998
Procentgehalt d. 100 - a ccm an Gummi	7,91315	Innerhalb der Fehlergrenze, also der Inhalt an ClK = 0	10,055	Also:
Inhalt an Gummi in Grammen	0,74326		0,7521	NaCl = 0

Temp. 16—17°. Thon, 5.24 Stunden, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gerbsäure.

luftleer			nicht luftleer	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	39	141	32	148
Silberverbrauch in ccm	32,2	95	34,5	93
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,1894	0,5586	0,2027	0,5435
Procentgehalt an KCl	0,485	0,396	0,6334	0,3672
$a =$	48,5	39,6	63,34	36,72
$100 - a =$	51,5	60,4	36,66	63,28
$s =$	1,0075	1,0025	1,0094	1,0026
$s_1 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,0076	1,9993	1,013	0,9998
Proc.-Geh. d. 100 - a ccm a. Gerbs.	1,9	Also Gerbsäure nicht nachweisbar	3,325	Gerbsäure nicht nachweisbar
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,3808		0,3812	

Temp. 15—17°. Thon luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

Die äussere Flüssigkeit 150 ccm wurde nach je 4 24 Stunden erneuert; da Vorversuche bereits ergeben hatten, dass in dieser Zeit merkbare Mengen Gummi nicht austraten, wurde nur das übergetretene NaCl bestimmt und erst zuletzt der Inhalt analysirt.

Es waren nach	4 Tagen	0,5213 g	ausgetreten
" "	8	0,1454	" "
" "	12	0,0572	" "
" "	16	0,026	" "
" "	20	0,011	" "
Innen	"	20	0,05 " vorhanden
			0,7659 g

Da nach 20 Tagen innen 41 ccm waren, ergibt sich der Procentgehalt an $\text{NaCl} = 0,012$; derselbe ist also während dieser Zeit um das Vierzigfache verringert worden $= a = 1,2$, $100 - a = 98,8$, $s = 1,0065$; $s_1 = 1,0073$; $s_2 = 1,00644$. Proc. Gehalt an Gummi: 1,84799; Inhalt an Gummi: 0,74858. Die ursprünglich in dem Thondialysator vorhandenen 0,75 g Gummi konnten also nach 20tägiger Dialyse noch fast vollständig nachgewiesen werden. Da somit während eines Zeitraumes, der hinreicht, um den bei weitem grössten Theil des Salzes zu entfernen, Stoffe, deren Diffusionsgeschwindigkeit eine relativ sehr geringe ist, gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Quantitäten austreten, so ist unter gewissen Bedingungen auch die Dialyse solcher Lösungen, welche organische Häute leicht zerstören würden, durch Thondialysatoren empfehlenswerth.

Temp. 16° . Sandstein luftleer, belegt 4.24 Stunden mit fünfproc. Gerbsäure und fünfproc. Zucker.

	Innen	Aussen
belegt mit 20 ccm Gerbs. u. 20 ccm Zucker	40	200
entnommen	49	191
specifisches Gewicht der Gesamtlösung	$s = 1,0139$	1,0005
spec. Gewicht der Lösung nach Fällung der Gerbsäure nach Hammer ¹⁾	$s_1 = 1,0061$	1,0005
das durch Subtraction erhaltene spec. Gew. der Gerbsäurelösung allein	$s_2 = 1,0078$	1,0005
aus s_1 berechn. Procentgehalt der Zuckerlös.	1,568	0,123
Inhalt an Zucker in Grammen	0,7683	0,235
		Aussen
aus s_2 berechneter Procentgehalt der Gerbsäurelösung	1,95	konnte Gerbsäure nicht nachgewiesen werden
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,946	

Temp. $16-17^\circ$. Thon luftleer, belegt 24 Stunden mit 15 ccm fünfproc. HCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	36	144
Silberverbrauch in ccm	86	118
HCl in g	0,31612	0,4338
Procentgehalt an HCl	0,6872	0,3013

1) Fresenius, Anleit. z. quantitativen Analyse. 4. Aufl. p. 840.

	Innen	Aussen
	$a = 68,72$	Aussen
	$100 - a = 31,28$	war Gummi
	$s = 1,0115$	nicht nach-
sp. Gew. der 1 Proc. HCl-Lösung	$s_1 = 1,0047$	weisbar
	$s_2 = 1,0235$	
Procentgehalt d. 100— a ccm an Gummi	6,65258	
Inhalt an Gummi in Grammen . . .	0,74915	

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl. in g	Relatives Diffusat
8 ¹ / ₂	60	0,3528	0,353
9	38	0,2234	0,344
9 ¹ / ₂	24,5	0,1440	0,338
10	16	0,0948	0,330
10 ¹ / ₂	10,5	0,0617	0,325
11	7	0,04116	0,326
11 ¹ / ₂	5	0,02940	0,335
12	3,6	0,02117	0,343
12 ¹ / ₂	2,6	0,01531	0,370
Innen 12 ¹ / ₂	4,3	0,02528	
		0,99902 g	

Taf. II Fig. 10.

Innen befanden sich 46 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt gleich:

$$0,055; \quad a = 5,5; \quad 100 - a = 94,5;$$

$$s = 1,0084; \quad s_1 = 1,0073; \quad s_2 = 1,00773,$$

$$\text{Procentgehalt an Gummi} = 2,43784;$$

$$\text{Inhalt an Gummi in Gr.} = 0,9589.$$

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt	40—200	Innen.
entnommen	46—194	Silberverbrauch in ccm . . 39
		Inhalt an NaCl in g . . 0,226
Aussen.		Procentgehalt an NaCl . . 0,4913
Silberverbr. in ccm . .	131	$a = 49,13; \quad 100 - a = 50,87$
Inhalt an NaCl in g . .	0,772	$s = 1,0114; \quad s_1 = 1,0073; \quad s_2 = 1,0148.$
Procentgehalt an NaCl .	0,397	Procentgeh. d. 100 — a ccm
$s = 1,00292.$		an Gummi 4,1979
Also sind keine nachweisbaren Mengen Gummi ausgetreten.		Inhalt an Gummi in g . . 0,9817
		18*

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm, fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	54	0,3175	0,318
8 ¹ / ₂	35,5	0,2087	0,307
9	24	0,1411	0,297
9 ¹ / ₂	16,5	0,0970	0,292
10	11,5	0,0676	0,287
10 ¹ / ₂	8	0,04704	0,280
11	6	0,03528	0,290
11 ¹ / ₂	4,4	0,02587	0,303
12	3,2	0,01882	0,316
Innen	7	0,04116	
		1,00007 g	

Innen befanden sich 44 ccm, also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$$0,0935; \quad a = 9,35; \quad 100 - a = 90,65;$$

$$s = 1,0089; \quad s_1 = 1,0073; \quad s_2 = 1,00901;$$

Procentgehalt der 100 - a ccm an Gummi = 2,58008. Inhalt an Gummi in g = 1,0291.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; 4 Stunden.

belegt	40—200	Innen.
entnommen	45—195	Silberverbrauch in ccm . 44
		Inhalt an NaCl in g . . 0,238
Aussen.		Procentgehalt an NaCl . 0,5733
Silberverbr. in ccm . . .	126	$a = 57,33; \quad 100 - a = 42,67$
Inh. an NaCl in g . . .	0,742	$s = 1,012; \quad s_1 = 1,0073; \quad s_2 = 1,0182$
Procentgehalt an NaCl . .	0,38	Procentgehalt d. 100 - a ccm
$s = 1,0028$.		an Gummi 5,1722
Gummi nicht nachweisbar.		Inhalt an Gummi in g . . 0,9932

Temp. 17°. Pergamentpapier luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
8 ¹ / ₂	34	0,1999	0,200
9	26,5	0,1558	0,195
9 ¹ / ₂	21	0,1235	0,190
10	16	0,0941	0,181
10 ¹ / ₂	12,5	0,0734	0,172
11	10	0,0588	0,160
11 ¹ / ₂	8,5	0,04998	0,170
12	7,5	0,0441	0,181
12 ¹ / ₂	6,6	0,0388	0,194
Innen	27,4	0,01611	
		1,0015 g	

Innen befanden sich 44 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$$= 0,3661; \quad a = 36,61; \quad 100 - a = 63,39;$$

$$s = 1,0108; \quad s_1 = 1,0073; \quad s_2 = 1,0128.$$

Procentgehalt der 100 - a ccm = 3,6559 Proc. Gummi;

Inhalt an Gummi in g = 1,01962.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt	40—200	Innen.
entnommen	43,5—196,5	Silberverbrauch in ccm . 47,5
		Inh. an NaCl in g . . 0,279
		Procentgeh. an NaCl . . 0,648
		$a = 64,8; 100 - a = 35,2$
		$s = 1,0127; s_1 = 1,0073; s_2 = 1,00229.$
		Procentgeh. d. 100 - a ccm
		in Gummi 6,3783
		Inhalt an Gummi in g . 0,99298
		Gummi also nicht nachweisbar.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl u. 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	29	0,1705	0,170
8 ¹ / ₂	23	0,1350	0,163
9	18	0,1058	0,153
9 ¹ / ₂	14,8	0,0869	0,148
10	12	0,0705	0,140
10 ¹ / ₂	10	0,0588	0,136
11	9	0,0529	0,142
11 ¹ / ₂	8,2	0,0482	0,151
12	7,5	0,0441	0,163
Innen	38,5	0,2263	
		0,9990	

Taf. II Fig. 12.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi, die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	197,5	77,3	0,4545	0,455
10	198,5	37,1	0,2182	0,400
11	199	17,7	0,1041	0,320
12	199,5	12,4	0,0729	0,326
1	200	7,9	0,04645	0,310
2	200	6,8	0,03998	0,386
Innen	46	10,7	0,0629	
			0,99903	

Procentgeh. d. inneren Lös. an NaCl 0,1367; $a=13,67$, $100-a=86,33$, $s=1,0088$; $s_1=1,0073$; $s_2=1,00898$.

Procentgeh. d. $100-a$ ccm an Gummi = 2,715; Inh. an Gummi in g 1,0212.

Temp. 17°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi: die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198	51	0,29988	0,300
10	198,5	35,5	0,2087	0,299
11	199	24	0,1411	0,287
12	200	16,5	0,0970	0,277
1	200	11	0,0647	0,279
2	200	9,5	0,05586	0,297
Innen	44,5	22,5	0,1323	
			0,99954	

Procentgehalt der inneren Lösung an NaCl = 0,2973, $a=29,73$; $100-a=70,27$; $s=1,0105$; $s_1=1,0073$; $s_2=1,0118$; Procentgehalt der $100-a$ ccm in Gummi = 3,2845; Inhalt an Gummi in Gramm = 0,9908.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198,5	43	0,2528	0,253
10	199	31,4	0,1825	0,248
11	199,5	22	0,1294	0,220
12	200	15	0,0882	0,200
1	200	13,5	0,0793	0,230
2	200	12	0,0706	0,266
Innen	42,5	33	0,194	
			0,9995	

Taf. II Fig. 13.

Procentgehalt der inneren Flüssigkeit an NaCl = 0,4564;
 $a = 45,64$; $100 = a - 54,36$; $s = 1,0116$; $s_1 = 1,0073$; $s_2 = 1,01524$;
 Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 4,34167; Inhalt
 an Gummi in Grammen = 1,003 066.

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt
 mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi;
 die äussere Flüssigkeit wurde am Ende der ersten halben
 Stunde und dann nach je $1\frac{1}{2}$ Stunden erneuert.

		luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Harnstoff der äusseren	$8\frac{1}{2}$	0,204	0,18	0,12	0,11
Flüssigkeit in Grammen	10	0,39	0,34	0,29	0,25
bestimmt mittelst salpe-	$11\frac{1}{2}$	0,19	0,20	0,23	0,20
tersaurem Quecksilber-	1	0,10	0,13	0,155	0,14
oxyd	Innen	0,14	0,17	0,235	0,32
entnommen um		1,024	1,02	1,03	1,02
Anzahl d. ccm d. äusser. Flüssigkeit		46	45,5	43	41,5
Procentgehalt d. inneren Flüssigkeit an Harnstoff		0,3043	0,378	0,5465	0,771
$a =$		30,43	37,8	54,65	71,1
$100 - a =$		69,57	62,2	45,35	22,9
$s =$		1,0083	1,0087	1,0098	1,0106
spec. Gew. d. einproc. Harnstoffl. $s_1 =$		1,0028	1,0028	1,0028	1,0028
$s_2 =$		1,0107	1,0123	1,0186	1,038
Proc.-Geh. d. $100 - a$ ccm a. Harnstoff		3,059	3,51257	5,24415	10,702
Inhalt an Gummi in Grammen . .		0,97916	0,9944	1,00311	1,01609

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier,
 nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm
 fünfproc. Gummi, während 12 Stunden bei 17° .

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	47	193	42	196
Inh. an Harnstoff in g	0,1927	0,7913	0,2895	0,7128
Proc.-Geh. an Harnst.	0,41	0,41	0,6893	0,363
$a = 41$; $100 - a =$	59	$s = 1,00125$	$a = 68,93$	Gummi
$s =$	1,0083	Gummi nicht	$100 - a = 31,07$	nicht
$s_1 =$	1,0028	nachweisbar	$s = 1,0104$	nachweis-
$s_2 =$	1,0121		$s_2 = 1,027$	bar
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi .	3,4561		7,63003	
Inhalt an Gummi in g	0,95838		0,99568	

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi, während 5 Stunden bei 17°.

	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
belegt	40—200	40—200	40—200	40—200
entnommen	45—195	44—196	42,5—197,5	41—199
Inh. an Harnstoff in g	0,335 innen 0,685 aussen	0,367 0,66	0,41 0,6	0,514 0,51
Procentgeh. an Harnstoff	0,351 aussen	0,337	0,3	0,256
$s =$	1,001 aussen	1,00095	1,00085	1,0007
Procentgeh. an Harnstoff	0,7444 innen	0,8182	0,96	1,254
$a =$	74,44	81,82	9,6	12,54
$100 - a =$	25,56	18,18	90,4	87,46
innen $s =$	1,009	1,0096	1,0109	1,012
$s_1 =$	1,0028	1,0028	1,0281	1,0281
$s_2 =$	1,0299	1,0414	d. 10 Proc.-Lös. 1,009	1,0097
Procentgeh. d. 100 — a ccm				
an Gummi	8,4399	11,6515	2,57724	2,7766
Inhalt an Gummi in g	0,9824	0,97652	0,9902	0,9716

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gerbsäure; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Silberverb. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relat. Diffus.	S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
aussen um 9	62	0,3646	0,365	30	0,1764	0,177
10	38	0,2237	0,352	24	0,1411	0,171
11	24	0,1411	0,343	19	0,1117	0,164
12	15,5	0,0911	0,337	15	0,0882	0,154
1	10	0,0588	0,328	11,5	0,0676	0,140
2	7	0,04116	0,341	9,5	0,05586	0,133
innen um 2	13,5	0,0805		61	0,3587	
		1,00096			0,99956	
Volumen d. inneren Flüssigkeit	51 ccm				45 ccm	
Procentgehalt an NaCl	0,1576				0,797	
$a = 15,76; 100 - a = 84,24$					$a = 79,7$ $100 - a = 20,3$	
$s =$	1,0091				1,0157	
$s_1 =$	1,0073				1,0073	
$s_2 =$	1,0093				1,044	

	S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
Proc.-Geh. d. 100 — a ccm an			
Gerbsäure	2,375	11,05	
Inhalt an Gerbsäure in g . .	1,021	1,0099	

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, luftleer, belegt 3.24 Stunden mit 20 ccm fünfproc. Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gerbsäure. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	76	164	84	156
spec. Gew. des Lösungsgemisches	1,00389	1,00175	1,0038	1,00156
spec. Gew. nach Fällung d. Gerbsäure s_1 für Zucker	1,00165	1,0016	1,0016	1,00156
Hieraus ber. spec. Gew. d. Gerbsäure	1,00224	1,00015	1,002	1,00009
Procentgehalt an Zucker . . .	0,422	0,411	0,411	0,3949
Inhalt an Zucker in Grammen . .	0,3208	0,662	0,3452	0,61607
Procentgehalt an Gerbsäure . .	0,56	0,0375	0,55	0,0225
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,4256	0,0615	0,462	0,0352
Gesamttinhalt an Zucker . . .		0,9828		0,9612
Gesamttinhalt an Gerbsäure . .		0,4871		0,4972

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt 3.24 Stnnden mit 20 ccm fünfproc. Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gummi. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	62	178	50	190
spec. Gew. des Lösungsgemisches .	1,0024	1,00168	1,0047	1,00164
Procentgeh. an Zucker bestimmt mittelst d. Saccharimet. v. Mitscherlich	0,411	0,40606	0,411	0,4066
Inhalt an Zucker in Grammen . .	0,251	0,7228	0,2055	0,7764
spec. Gew. der Zuckerlösung . .	1,0016	1,00158	1,0016	1,00159
spec. Gew. der Gummilösung . .	1,0026	1,0001	1,0031	1,00005
Procentgehalt an Gummi . . .	0,7484	0,0288	0,8920	0,0144
Inhalt an Gummi in Grammen . .	0,464	0,0513	0,446	0,0274
Gesamttinhalt an Zucker . . .		0,9738		0,9819
Gesamttinhalt an Gummi . . .		0,5153		0,4734

Einige der vorstehenden Untersuchungen sind auf beifolgender Tafel graphisch dargestellt. Die Curven wurden erhalten, indem der nach je $\frac{1}{2}$ oder 1 Stunde neu erhaltene Procentgehalt von NaCl als Abscisse, das zugehörige relative Diffusat als Ordinate aufgetragen wurde. Die Figuren beziehen sich auf die folgenden Resultate, Nr. 8 Goldschlägerhäutchen, belegt mit fünfproc. NaCl, relatives Diffusat bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, Nr. 9 Nicht luftleeres Pergamentpapier, belegt mit fünfprocent. NaCl, bei einstündiger Erneuerung, Nr. 10 Luftleeres Goldschlägerhäutchen mit fünfproc. Gummi und fünfproc. NaCl, Diffusat an NaCl bei halbstündiger Erneuerung, Nr. 11 Dasselbe bei einstündiger Erneuerung; Nr. 12 und 13 Nicht luftleeres Pergamentpapier, Diffusat an NaCl bei halbstündiger und einstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Der erste Theil dieser Versuche, der die Trennung von Krystalloiden und Colloiden durch poröse Körper von geringer Permeabilität zum Gegenstand hatte, zeigte, dass durch Sandstein, Thon u. s. w., langsam diosmirende Stoffe, wie Gerbsäure und Gummi, in messbarer Menge überhaupt nicht austreten. Es würden sich also auch diese Diaphragmen (in erster Linie Thon) zur Dialyse eignen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht und die Aufstellung in einem gegen Verdunstung geschützten Raume erfolgt. Die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit braucht hier, entsprechend der relativen Permeabilität dieser Stoffe, erst nach 48—96 Stunden vorgenommen zu werden.

Ungleich geeigneter und für Lösungen, welche organische Häute nicht zerstören, deshalb auch ausschliesslich empfehlenswerth, sind natürlich solche Diaphragmen, welche denselben Trennungseffect in viel kürzerer Zeit herbeiführen; denn wenn ein Lösungsgemisch so lange Zeit dem Luftzutritt ausgesetzt bleibt, wie es bei der Dialyse durch Thon u. s. w. nöthig ist, können in demselben leicht chemische Veränderungen und Umgestaltungen eintreten, welche sich bei kürzerer Zeitdauer der Dialyse noch nicht bemerkbar machen. Die schon früher erwähnten Factoren, welche bewirken, dass von zwei Stoffen eines Lösungsgemisches der für sich allein

schon rascher diffundirende seine Diffusionsgeschwindigkeit auf Kosten des anderen vermehrt, machen sich natürlich in erhöhtem Grade geltend, wenn die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der in Lösung befindlichen Stoffe sehr weit auseinander liegen, wie z. B. bei Gummi und Gerbsäure einerseits und Salzen andererseits. Man kann deshalb bei entsprechender Versuchsanordnung in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit ein Lösungsgemisch von Salzen und rasch diffundierenden Stoffen überhaupt befreien.

Den raschesten Trennungseffect, den ich erzielte, ergab der Dialysator mit evacuirtem Goldschlägerhäutchen als Diaphragma, bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit. Damit gelang es, schon binnen $4\frac{1}{2}$ Stunden die ursprünglich vorhandenen 1000 mg NaCl eines Lösungsgemisches, das 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl enthielt, auf 25 mg herabzumindern, also die Concentration des Lösungsgemisches hinsichtlich NaCl von 2,5 Proc. auf 0,053 Proc. zu verringern, während gleichzeitig noch keine nachweisbare Spur von Gummi austrat. War unter denselben Umständen das Goldschlägerhäutchen nicht evacuiert, so fanden sich am Schlusse des Versuches noch 41 mg NaCl in Lösung, bei Pergamentpapier in beiden Fällen 161 und 226 mg. Die vier Arten von Diaphragmen: Goldschlägerhäutchen — luftleer und nicht luftleer —, sowie Pergamentpapier — luftleer und nicht luftleer — ergaben also eine Herabminderung der 2,5 Proc. NaCl im Lösungsgemisch auf: 0,054 Proc.; 0,091; 0,366 Proc. und 0,53 Proc. Es hat also luftleeres Goldschlägerhäutchen die Concentration der oberen Lösung hinsichtlich NaCl gerade um zehnmal mehr verringert als gewöhnliches Pergamentpapier, wie es Graham benutzte.

Ich lasse eine Zusammenstellung folgen von den nach vierstündiger Dialyse erhaltenen Concentrationen an NaCl in einem Lösungsgemisch von 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl bei halbstündiger, einstündiger und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Hieraus folgt klar, dass der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hauptsächlich durch das angewendete Diaphragma bedingt wird.

- Goldschlägerhäutchen | Pergamentpapier

	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Die Concentration innen war bei				
halbstündiger Erneuerung . .	0,088	0,136	0,45	0,643
bei einständiger Erneuerung . .	0,11	0,32	0,575	0,81
ohne " . .	0,49	0,573	0,64	0,814

Während bei luftleerem Goldschlägerhäutchen und vierstündiger Dialyse eine halbstündige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die ausgetretene NaCl-Menge um das $5\frac{1}{2}$ fache vermehrt, findet sich bei gewöhnlichem Pergamentpapier nur $1\frac{1}{4}$ der Salzmenge aussen, welche auch ohne Erneuerung ausgetreten wäre. Gummi war in keinem Falle aussen nachweisbar.

Bei fünfproc. Harnstoff und fünfproc. Gummi wurden die 25 proc. Harnstoff des Lösungsgemisches binnen fünf Stunden durch viermalige und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit bei:

Goldschlägerhäutchen | Pergamentpapier

	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
herabgemindert auf	0,3 Proc.	0,37 Proc.	0,55 Proc.	0,77 Proc.
ohne Erneuerung	0,74 "	0,82 "	0,97 "	1,25 "

Der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hängt also auch von der Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Lösungsgemische ab und wächst mit der letzteren. Ebenso ist er — wie aus den Tabellen ersichtlich — bei luftleeren Diaphragmen beträchtlicher als bei gewöhnlichen, und im allgemeinen bei der Dialyse zweier Stoffe von verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit grösser, als bei der Diffusion eines einzelnen Stoffes.

Auch bei der Dialyse von Lösungsgemischen wurde beobachtet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes mit abnehmender Concentration desselben bis zu einer gewissen Verdünnung abnahm, um dann wieder zu steigen; ich habe sowohl für die Diffusion von Salzlösungen allein, als auch für die von Salzen aus Lösungsgemischen, diese

Schwankungen graphisch darzustellen versucht und dabei Curven erhalten, die grosse Aehnlichkeit aufweisen. Fig. 8—13.

Besonderes Interesse scheinen endlich noch die Versuche zu bieten, in denen Zucker mit Gerbsäure oder Gummi diosmirte, wegen der bedeutenden Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit, die übrigens infolge der diesen Stoffen einzeln zukommenden grossen osmotischen Wirksamkeit nicht überraschen konnte. Eine grosse Anzahl Versuche bestätigten ausnahmslos, dass unter den von mir beobachteten Lösungsgemischen ein Gemisch von Gummi oder Gerbsäure mit Zucker die grösste osmotische Wirksamkeit besass, ein Umstand, der auf die dialytische Trennung natürlich ungünstig wirkt. Sollte Zucker von diesen Stoffen getrennt werden, so wären, wie verschiedene Versuche zeigten, für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier etwa 12 und 24 Stunden angemessene Erneuerungstermine der äusseren Flüssigkeit.

Der Umstand, dass durch den hier gebrauchten Pergamentpapierdialysator schon früher Gerbsäure diffundirt war, mag die Ursache sein, dass in diesem Falle Pergamentpapier ausnahmsweise stärkere Osmose hervorbrachte als Goldschlägerhäutchen.

Meine mannigfachen Versuche mit Quittenschleim, als langsam diffundirendem Stoffe, ergaben keine befriedigenden Resultate, indem sich in der mit grösster Sorgfalt hergestellten Lösung gleichwohl schon nach ein paar Tagen pectöses Gerinnsel zeigte, das sie dann zu weiteren Versuchen und Messungen als unbrauchbar erscheinen liess.

Ferner modificirte ich die Versuchsanordnung einige mal derart, dass bei Gummi oder Gerbsäure im Dialysator, als äussere Flüssigkeit, statt destillirten Wassers 96proc. Alkohol verwendet wurde. In diesem trat die innere Flüssigkeit binnen 30 Stunden bei Goldschlägerhäutchen und binnen 48 Stunden bei Pergamentpapier ganz heraus, und innen bedeckte den Boden des Dialysators ein weisser, continuirlicher Niederschlag, der, um ihn zu entfernen, zuerst mit Wasser aufgelöst werden musste. Aussen befanden sich nun relativ beträchtliche Mengen von Gummi und Gerbsäure; doch sind

meine
einzel
dass I
werde
V
kurz
1
schei
sich r
minder
anord
zielen
Stoff
2
greife
werth
60—7
schläg
3
gest
zuer
des I
als d
tere
keit
sich
ist d
keit
zu Z
End
röse
grös
sog
ten
chen

meine Versuche hierüber zu wenig zahlreich, und die in den einzelnen Fällen ausgetretenen Mengen zu verschieden, als dass Resultate mit Anspruch auf Zuverlässigkeit angegeben werden könnten.

Wenn ich die Hauptergebnisse meiner Arbeit nochmals kurz zusammenfasse, so ergeben sich folgende Sätze.

1. Das brauchbarste Diaphragma zur dialytischen Trennung ist Goldschlägerhäutchen. Es lässt sich mit demselben unter sonst gleichen Verhältnissen stets mindestens ein doppelt so grosser, je nach der Versuchsanordnung aber ein mehrmals grösserer Trennungseffect erzielen, als mit dem Dialysator aus Pergamentpapier, welchen Stoff es auch an Homogenität und Wasserdichte übertrifft.

2. Für Lösungsgemische, welche organische Häute angreifen würden, sind gewöhnliche Thonzellen am empfehlenswerthesten; der durch sie erzielte Trennungseffect ist jedoch 60—75 mal geringer, resp. langsamer, als der mittelst Goldschlägerhäutchens hervorgebrachte.

3. Alle Erscheinungen der Diffusion treten in gesteigertem Maasse auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; jedoch ist die Volumzunahme des Lösungsgemisches im Dialysator relativ beträchtlicher, als die Zunahme der austretenden Stoffmengen, und die letztere wiederum hängt von der relativen Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe ab. Je schneller ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, desto beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuierung dieses Diaphragmas erfährt.

4. Die Ervacuierung eines Diaphragmas muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, am besten nach jedem Versuch.

5. Nach vorhergegangener Evacuierung findet Endosmose auch bei solchen Diaphragmen und porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit nicht zeigten.

6. Auch langsam diffundirende Stoffe, also die sogenannten Colloide, sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystal-

loide erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung befindlichen Stoffes, der Exosmose, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungsgemisch befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden.

7. Lösungsgemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten; können auf dem Dialysator um so leichter und vollständiger getrennt werden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten dieser Stoffe auseinander liegen; dieser Umstand und nicht die eventuelle Zugehörigkeit zu der Classe der sogenannten Krystalloide oder Colloide ist massgebend für die dialytische Trennung.

8. Eine dialytische Trennung wird um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äussere Wasser erneuert wird; spätestens muss die Erneuerung dann geschehen, wenn die Flüssigkeit innen und aussen in Bezug auf den diffusibleren Stoff des Lösungsgemisches nahezu gleiche Concentration angenommen hat. Dieser Termin hängt ab von dem angewendeten Diaphragma und der relativen Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Gemische. Er ist bei Goldschlägerhäutchen und NaCl z. B. sechs Stunden.

9. Mit abnehmender Concentration nimmt die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Salze sowohl aus einfacher Lösung, als aus einem Lösungsgemische ab, aber nur bis zu einer gewissen Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch steigt.

Mögen diese Versuche auf einem Gebiete, das „noch ebenso viele Räthsel als Erscheinungen darbietet,“¹⁾ ein kleiner Beitrag sein zu den mannigfachen Experimenten, die schon gemacht wurden und noch zu machen sind, um unsere Kenntniss der Diffusionserscheinungen zu erweitern und zu vertiefen, bis durch das Zusammenwirken vieler auch hierin endlich wissenschaftliche Klarheit und Gewissheit an die Stelle von Muthmassungen und Hypothesen tritt.

1) Vgl. Wiebel, l. c. p. 71.

A
zu erf
gesslic
Anreg
währen
stenten
Bemer

IX.
Conce

B
Exper
keiten
aus de
theilen
Temp
sitzt,
benutz
die Li
mum
ten A
bezog
specif
an un
keitsm
bei 5
obach

Z
1)
u. Sch
2)
3)
4)
Ann.

Am Schlusse meiner Arbeit habe ich die angenehme Pflicht zu erfüllen, in erster Linie meinem hochverdienten, unvergesslichen Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, dem ich sowohl die Anregung zu dieser Arbeit, als mannigfache Unterstützung während ihrer Ausführung verdanke, sowie auch dessen Assistenten, Hrn. Dr. Adolf Blümcke, für manch fördernde Bemerkung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

IX. Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration auf die Fluidität von Flüssigkeitsgemischen¹⁾; von Karl Noack.

(Hierzu Taf. II Fig. 14—16.)

Aethylalkohol und Wasser.

Bekanntlich hat schon Poiseuille in seiner berühmten Experimentaluntersuchung über die Bewegung der Flüssigkeiten in engen Röhren²⁾ eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, aus der hervorgeht, dass eine Mischung von 73,512 Gewichtstheilen Alkohol mit 76,487 Gewichtstheilen Wasser bei einer Temperatur von 10° C. eine grössere innere Reibung besitzt, als alle übrigen Gemische. Wenn der von Poiseuille benutzte Alkohol wirklich absolut war, so hätten demnach die Lösungen von Alkohol in Wasser ein Zähigkeitsmaximum bei einer Zusammensetzung von 49,01 Gewichtsprocenten Alkohol oder einer Dichtigkeit von 0,9209 bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C. Poiseuille selbst gibt das specifische Gewicht dieses Gemisches zu 0,9293 bei 10° C. an und gibt der Vermuthung Ausdruck, dass dieses Zähigkeitsmaximum in Beziehung stehe mit dem von Rudberg³⁾ bei 55 Volumprocenten oder 47,29 Gewichtsprocenten beobachteten Contractionsmaximum.

Zu ähnlichem Resultat kam 15 Jahre später Graham⁴⁾,

1) Aus der „Festschrift der 38. Versammlung deutscher Philologen u. Schulmänner“. Giessen 1855, auszugsweise mitgetheilt vom Verf.

2) Poiseuille, Mém. de l'Inst. de Paris; 9. p. 433. 1846.

3) Rudberg, Pogg. Ann. 13. p. 496. 1828.

4) Graham, Phil. Trans. 151. I. p. 273. 1861.

welcher ein Zähigkeitsmaximum bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 46,00 Gewichtsprocenten und einer Temperatur von 20° C. beobachtete; er gibt das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 15° C. zu 0,9271 an. Auch hier findet sich, wie bei Poiseuille, der Hinweis auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach der Formel $C_2H_5.OH + 3H_2O$.

Immerhin zeigen aber die beiden Angaben eine nicht unbeträchtliche Differenz von drei Gewichtsprocenten, die wohl kaum ohne weiteres auf die abweichenden Untersuchungstemperaturen zurückzuführen sein dürfte, während andererseits freilich die Möglichkeit einer geringeren Verschiebung der Stelle des Zähigkeitsmaximums mit wechselnder Temperatur umsoweniger bestritten werden kann, als Sprung¹⁾ bei Salzlösungen eine analoge Erscheinung beobachtet hat.

Zur Beantwortung dieser noch offenen Frage glaube ich in den folgenden Blättern einen kleinen Beitrag liefern zu können, der auch in anderer Beziehung nicht uninteressantes Beobachtungsmaterial bietet, da eine Reihe neuerer Untersuchungen über Analogien zwischen galvanischem Leitungsvermögen und der Fluidität alkoholischer Salzlösungen eine genaue Kenntniss der inneren Reibung des Lösungsmittels unbedingt verlangen.

Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich nach der Poiseuille'schen Methode in der von G. Wiedemann²⁾ vorgeschlagenen Verbesserung eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt.

Da es galt, die Fluidität alkoholischer Flüssigkeiten innerhalb weiterer Temperaturgrenzen zu prüfen, so musste von vornherein von einer Anwendung der Coulomb'schen Methode abgesehen werden, wenn dieselbe auch vielleicht aus anderen Gründen den Vorzug vor der Poiseuille'schen verdient hätte, denn es gestattet jene kein gleichmässiges Erwärmen der Versuchsobjecte, und kann ferner die Verdunstung der Flüssigkeiten bei einigermassen hohen Temperaturen nicht wirksam verhindert werden. Im übrigen

1) Sprung, Pogg. Ann. 159. p. 1. 1876.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 99. p. 215. § 8. 1856.

erweist sich die Poiseuille'sche Methode als so bequem, dass man sie unbedingt wählen wird, wenn es sich, wie hier, um sehr zahlreiche Beobachtungen handelt.

Der Apparat, wie er nach einer Reihe von Vorversuchen endgültig zusammengestellt und während der ganzen Dauer der Untersuchung benutzt wurde, ist in Fig. 14 in schematischer Zeichnung wiedergegeben. In einem Glaskasten, der das Wasserbad enthält, befinden sich die Haupttheile, die beiden möglichst identischen Kugelhöhen *A* und *B* nebst der sie verbindenden Capillaren *C*. Die grösseren Kugeln sind zwischen zwei Marken auf das Sorgfältigste calibriert und enthalten das Flüssigkeitsvolumen, für welches die Ausflusszeit bestimmt werden soll. Die beiden kleineren Kugeln haben lediglich den Zweck, das Absetzen von festen Theilchen zu ermöglichen und so zu verhindern, dass solche in die Capillare *C* gelangen.

Die Capillaren wurden durch übergestreifte Kautschukschläuche, die gut mit Seidenfaden umwickelt wurden, in leicht ersichtlicher Weise an den Kugelhöhen befestigt.

Da die Versuchsflüssigkeiten vor der Benutzung und der Bestimmung des specifischen Gewichtes unter der Luftpumpe von absorbirter Luft möglichst befreit und zudem filtrirt worden waren, so hatte es bei dieser Einrichtung kein Bedenken, dieselbe Flüssigkeitsmenge mehrmals zwischen den Kugeln hin- und hergehen zu lassen; nach vier bis sechs Versuchen wurde aber immer die Flüssigkeit nach Trennung und Austrocknen der einzelnen Theile erneuert.

Es mögen an dieser Stelle sogleich die nöthigen Angaben über das Volumen der Kugeln und die Dimensionen der Capillaren Platz finden, welche Grössen durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt wurden.

Es ergab sich für das Volumen der Kugel *A* bei 0° C. der Werth 8,0210 ccm und ebenso für die Kugel *B* 8,4729 ccm als Mittel von je fünf Messungen.

Von Capillaren waren vier Grössen in Hinsicht auf kreisrunden Querschnitt und überall gleiches Kaliber mit grosser Sorgfalt ausgewählt worden; dieselben werden im Folgenden mit den römischen Ziffern I, II, III, IV bezeichnet.

net werden. Für ihre Durchmesser fand ich folgende Werthe: für I $d = 0,033\,495$ cm, für II $d = 0,023\,872$ cm, für III $0,040\,112$ cm, für IV $d = 0,032\,385$ cm; diese Zahlen sind, wie die Kugelvolumen, auf 0° reducirt.

Die respectiven Längen sind: für I $l = 13,51$ cm, für II $l = 12,145$ cm, für III $l = 17,99$ cm, für IV $l = 18,995$ cm.

Zur Abkühlung des im Obigen beschriebenen Apparates wurde der Glaskasten bis oben mit fein gestossenem Eis gefüllt, in dem nur zwei Canäle die Beobachtung der Marken an *A* und *B* ermöglichten; beleuchtet wurde dabei das Röhrensystem von hinten durch eine kleine Lampe, die durch das Eis hinreichend viel diffuses Licht nach innen sandte. Die Erwärmung des Wasserbades geschah durch Einleiten von Dampf mittelst der Röhre *R* (Fig. 14). Bei einiger Uebung gelang es meist ohne allzugrosse Mühe durch Regulirung des Dampfzuflusses, die Temperatur in beliebiger Höhe nahezu constant zu erhalten. Eine kleine Aenderung der Temperatur während des Versuchs hatte um deswillen wenig zu bedeuten, da die Temperatur bei Beginn und Schluss jedes Versuches abgelesen und von beiden Angaben das Mittel genommen wurde. Zudem blieben die vorkommenden Differenzen immer unter $0,5^\circ$ C.

Die Temperaturbestimmung geschah mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten Normalthermometers *T*, dessen Angaben an der Hand einer mehrfach revidirten Correctionstabelle verbessert wurden unter Berichtigung des Fehlers, der vom herausragenden Quecksilberfaden herrührt. Die Kugel berührte immer die Capillare. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr.

Der constante Druck, unter dem der Ausfluss stattfinden sollte, wurde durch folgenden Apparat hervorgebracht.

Eine Vorlage *V* mit zwei diametral gegenüberstehenden Tuben, die etwas mehr als einen Liter fasst, wurde mittelst einer über zwei Rollen gehenden Kette an der Decke des Beobachtungsraumes aufgehängt und das Ende *k* der Kette über dem Experimentirtisch eingeklemmt. So konnte diese Vorrichtung beliebig gehoben, gesenkt und in jeder gewünschten Lage festgestellt werden.

Die Vorlage wurde als Mariotte'sche Flasche benutzt. Zu diesem Zweck wurde der obere Tubus durch einen sehr gut schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch den eine unten umgebogene und zu einer Glasspitze ausgezogene Glasröhre führt. Der untere Tubus war ebenso durch einen Kautschukstopfen mit durchgehender kürzerer Glasröhre verschlossen. An letzterer war ein starker Gummischlauch befestigt, der zu dem in bequemer Höhe über dem Tisch angebrachten Glashahn *H* führte, und der gerade lang genug war, um ein Heben der Vorlage bis zur Decke zu gestatten. Das Ganze war mit einer concentrirten Chlorzinklösung gefüllt, die ein specifisches Gewicht von etwa 1,6 hatte.

Von dem Glashahn *H* aus führte ein kürzerer Schlauch nach der starkwandigen Röhre *S*, die oben spitzwinklig umgebogen, unten zu einer Spitze ausgezogen ist. Diese Glasröhre führte durch den Verschluss des mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche *W* von etwa $1\frac{1}{2}$ l Capacität und war lang genug, um den Boden der Flasche zu erreichen. Der Verschluss bestand aus einem in Wachs ausgekochten Kork von 5 cm Länge, der mit demselben Stoff in den Flaschenhals eingekittet war, und in dessen Bohrung sich die eingefettete Röhre *S* mit einiger Reibung völlig luftdicht verschieben liess. Die Flasche diente als Windkessel.

Die beiden anderen Tuben waren durch festgebundene Gummistopfen verschlossen. Durch den einen führte ein kurzes Glasrohr, das durch einen Gummischlauch mit einem weitröhrigen offenen Quecksilbermanometer *M* verbunden war; durch den zweiten ein Glasrohr mit Hahn *H'*, welches durch einen zweiten Schlauch mit den Kugelhöhren *A* und *B* abwechselnd in Verbindung gesetzt werden konnte.

Nach einer Reihe von Messungen musste die herabgeflossene Chlorzinklösung selbstverständlich wieder gehoben werden. Zu diesem Zweck wurden einfach die Hähne *H* und *H'* geschlossen, die Mariotte'sche Flasche *V* so weit wie möglich herabgelassen, die Flasche *W* über das Niveau von *V* gehoben und auf ein Wandbrettchen gestellt. Oeffnete man nun zuerst den Verschluss von *V*, dann den Glashahn *H*, so wurde durch den in *W* noch vorhandenen Ueber-

druck zunächst ein Theil der Flüssigkeit sehr rasch von H nach V getrieben, während das Quecksilber im Manometer beständig sank. War der Ueberdruck nahezu verschwunden, so öffnete ich den Glashahn H' , worauf sich die Flasche W nach Art eines Hebers völlig entleerte; das ganze Verfahren erforderte nur wenige Minuten.

Ich wende mich zu den Grössen, die durch den Versuch bestimmt werden müssen.

Die von Meyer¹⁾ verbesserte Poiseuille'sche Formel für den inneren Reibungscoëfficienten in absolutem Maass lautet:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \delta \cdot p \cdot d^4 \cdot z \cdot g}{2^7 \cdot l \cdot v}$$

Es bedeuten hierin: p den wirkenden Quecksilberdruck, unter dem der Ausfluss stattfindet, gemessen in Centimetern, in welchem Maass auch alle anderen Längen gegeben sind; δ das specifische Gewicht des Quecksilbers; d den Röhrendurchmesser und l die Röhrenlänge; v die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Cubikcentimetern und z die dazu erforderliche Zeit in Secunden; schliesslich g die Beschleunigung der Schwere für Giessen im Betrage von 981,05 cm. Es erschien mir übrigens aus praktischen Gründen zweckmässig, nicht η selbst, sondern dessen reciproken Werth, die Fluidität zu berechnen.

Es musste also nach obiger Formel bei jedem einzelnen Versuch der Druck im Manometer und wegen der Dichtigkeit δ die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer bestimmt werden. Sodann handelte es sich um die Ausflusszeit t , die an einem mit Auslösung und Arretirung versehenen Chronoskop gemessen wurde. Drittens musste das Thermometer des Wasserbades und wegen der Correction für den herausragenden Faden auch das daran angebrachte Hülfs thermometer abgelesen werden. Die Grössen l , d und v dagegen waren ein für allemal bestimmte, und sind ihre Werthe bereits oben angegeben.

Bei seinen Versuchen mit Salzlösungen hat Sprung der Formel für η noch das von Hagenbach²⁾ aufgestellte

1) Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

2) Hagenbach, Pogg. Ann. 109. p. 385 ff. 1860.

Correctionsglied $(Sv/2^{10/3}\pi l) \cdot 1/z$ für grössere Ausflussgeschwindigkeit hinzugefügt, worin S das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bedeutet. Da bei meinen Versuchen die Grenzen, zwischen welchen sich die Werthe des Reibungscoëfficienten bewegen, einander beträchtlich näher liegen, als bei jenen, und zudem durch Verwendung verschiedener Capillaren und Drucke immer ein möglichst langsamer Ausfluss angestrebt wurde, so glaube ich, von derartigen Correctionen absehen zu können, zumal dieselben wegen der wechselnden Werthe von $d p l v$ sehr mühsam und umständlich werden würden. In der That sind diese Correctionen bei der nöthigen Vorsicht sehr unbedeutend und betragen fast durchweg unter 1 Proc., z. B. bei einem Versuch mit 500" Ausflusszeit nur 0,2 Proc.; der höchste vorkommende Werth bei einem Versuch mit 216" Ausflusszeit, auf den man so wie so nicht viel Gewicht legen wird, beträgt 1,2 Proc.

Es wurden im ganzen 13 Versuchsreihen ausgeführt mit Mischungen von verschiedener Concentration zwischen reinem Wasser und absolutem Alkohol. Der letztere war von Kahlbaum in Berlin bezogen; nur die neunte Versuchsreihe wurde mit Alkohol aus einer hiesigen Droguerie angestellt, der von Merck in Darmstadt stammte. Jede Versuchsreihe umfasste das ganze Intervall von 0 bis 60°, und zwar von 5 zu 5°.

Ver- suchs- reihe	Gewichts- Proc. Alkohol	Spec. Gew. d_{4}^{20}	a	b	c	Zahl d. Ver- suche
1	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Bezüglich der Versuche selbst muss auf das Original verwiesen werden, an dieser Stelle mögen die Interpolationsformeln genügen, die aus jenen nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung sämtlicher Beobachtungen aufgestellt wurden. Dieselben sind von der Form $F = a + bt + ct^2$, und ihre Coëfficienten finden sich in vorstehender Tabelle. In der letzten Columnne ist die Zahl der Versuche angegeben, die jedesmal zur Berechnung der Formel gedient haben.

Mit Hülfe dieser Zahlen wurden die Werthe der Fluidität der 13 Mischungen von 5 zu 5° berechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle (p. 297) in der Weise zusammengestellt, dass jede Zeile Werthe bei derselben Temperatur und derjenigen Concentration enthält, wie sie die Ueberschrift der betreffenden Columnne angibt.

Um den Verlauf der Aenderungen, welche die Fluidität mit wechselnder Temperatur und Concentration erleidet, besser verfolgen zu können, wurden mit diesen Zahlen zwei Curventafeln, Fig. 15 und 16, construiert, von denen die erste den Verlauf von F mit wachsender Temperatur für reines Wasser und fünf Mischungen (8,21, 34,58, 53,36, 87,45, 99,72 Proc.) veranschaulicht, indem die Temperaturen als Abscissen, die Fluiditäten als Ordinaten eingetragen sind, während in der zweiten die Abscissen den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten, die Ordinaten ebenfalls die Fluiditäten darstellen, sodass durch dieselbe der Verlauf mit wechselnder Zusammensetzung, und zwar für alle Temperaturen von 5 zu 5° erläutert wird. In Fig. 15 sind diejenigen Curven, die sich auf Mischungen mit vorwiegend Wasser beziehen, ausgezogen, die anderen punktirt.

Bei der Betrachtung von Fig. 15 springt zunächst der fast geradlinige Verlauf derjenigen Curve ins Auge, die sich auf destillirtes Wasser bezieht; doch ist die Abweichung von der geraden Linie immerhin erheblich genug, um die Anwendung einer linearen Interpolationsformel, wie sie Rosencranz¹⁾ vorgeschlagen hat, zu verbieten.

1) Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

Berechnete Werthe der Fluidität bei veränderlicher Concentration und Temperatur															
		Gehalt an Alkohol in Gewichtsprocenten												Temperatur	
Temperatur		0	8,21	16,60	25,23	34,58	38,98	43,99	49,12	53,36	64,64	75,75	87,45	99,72	Temperatur
0	55,22	34,90	22,05	15,48	13,66	13,83	14,15	14,98	15,82	19,58	24,55	34,01	55,50	0	
5	65,66	42,80	28,48	20,56	17,93	17,93	18,13	18,97	19,93	25,50	29,08	39,12	61,21	5	
10	76,49	51,35	35,61	26,42	22,98	22,78	22,85	23,66	24,71	28,14	34,24	44,87	67,57	10	
15	87,71	60,57	43,43	33,06	28,82	28,40	28,30	29,06	30,15	33,50	40,04	51,26	74,58	15	
20	99,32	70,45	51,95	40,48	35,44	34,77	34,49	35,13	36,25	39,58	46,47	58,28	82,24	20	
25	111,33	80,99	61,16	48,68	42,84	41,90	41,41	41,92	43,02	46,38	53,55	65,93	90,55	25	
30	123,73	92,20	71,07	57,66	51,02	49,79	49,06	49,41	50,45	53,90	61,26	74,22	99,52	30	
35	136,53	104,06	81,67	67,42	59,99	58,43	57,45	57,59	58,55	62,13	69,60	83,15	109,15	35	
40	149,72	116,58	92,98	77,96	69,75	67,83	66,57	66,48	67,31	71,09	78,58	92,71	119,42	40	
45	163,29	129,77	104,97	89,28	80,28	78,00	76,43	76,06	76,74	80,77	88,21	102,91	130,35	45	
50	177,26	143,62	117,67	101,37	91,61	88,92	87,02	86,34	86,83	91,17	98,46	113,74	141,93	50	
55	191,63	158,13	131,06	114,25	103,71	100,59	98,34	97,33	97,58	102,28	109,36	125,21	154,16	55	
60	206,40	173,30	145,14	127,90	116,60	113,03	110,40	109,01	109,00	114,12	120,89	137,31	167,05	60	

Demnächst zeigt sich als wesentlicher Unterschied derjenigen Curven, die Mischungen mit vorherrschendem Alkoholgehalt entsprechen, vor den anderen die Thatsache, dass erstere anfänglich langsamer ansteigen und erst bei höherer Temperatur mehr Uebereinstimmung mit dem Verlaufe der letzteren zeigen.

Ein ganz unerwartetes Resultat gewinnt man bei der Vergleichung der Curve des reinen Wassers mit der des absoluten Alkohols; letzterer hat nämlich bei 0° eine um wenig grössere Fluidität, als destillirtes Wasser; schon bei $0,4^{\circ}$ dagegen stimmen beide Flüssigkeiten in ihrer Fluidität überein, und bei 60° verhalten sie sich sogar wie 4:5. Die übliche Angabe der Lehrbücher, dass die Reibung des Alkohols beträchtlich grösser sei, als die des Wassers, ist demnach nur bedingt richtig. Dabei darf man nicht übersehen, dass ich immerhin noch keinen im strengen Sinne absoluten Alkohol verwendete. Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 bei 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. an Alkohol findet man für absoluten Alkohol bei einer Temperatur von 0° die jedenfalls richtigere Angabe $F = 56,00$.

Ausserdem zeigt aber schon diese Darstellung der Resultate zur Genüge, dass keineswegs bei allen Temperaturen das Minimum der Fluidität auf eine und dieselbe Concentration fällt, da beispielsweise bei etwa 27° die Mischungen von 34,6 und 53,4 Proc. die nämliche Fluidität haben, während bei niederen Temperaturen der ersteren, bei höheren der letzteren die geringere Fluidität zukommt.

Dieses Wandern des Minimums ist auch schon aus der tabellarischen Zusammenstellung p. 297 ersichtlich, aber ganz überzeugend tritt es aus der graphischen Darstellung, Fig. 16, zu Tage, wo die tiefsten Stellen der Curven mit einem \odot kenntlich gemacht sind.

Der Verlauf derselben ist freilich bei den niederen Temperaturen gerade in der Nähe dieses Punktes ein so gleichförmiger, dass schon ein kleiner Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen eine wesentliche Aenderung im Resultate herbeiführen könnte. An der Thatsache der Verschiebung selbst würde aber hierdurch nichts geändert wer-

den, d
15 Proc
60° auf
als bei
liegende
Einzelb
Versuch
W
Fluidität
muss zu
von der
gehalt
aus dem
achtung
umfasse
der Ter
Tro
der bei
auf Gru
stellung
Temper
mehr A
+3H₂O
die Flu
mehr v
beobach
die grö
Alkohol
alkoholi
sender
Alkohol
hols. E
des Hy
Neubild
hol doc
Hydrats

1) M.

den, da sich dieselbe zwischen 0 bis 60° über mehr als 15 Proc. erstreckt, d. h. das Minimum der Fluidität fällt bei 60° auf eine um beiläufig 15 Proc. alkoholreichere Mischung, als bei 0°. Uebrigens sind grössere Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen schon deshalb ausgeschlossen, weil es keine Einzelbeobachtungen sind, sondern Mittel aus allen zu einer Versuchsreihe gehörigen Grössen.

Was nun den Zusammenhang dieses Minimums der Fluidität mit dem Maximum der Contraction betrifft, so muss zunächst constatirt werden, dass letzteres unabhängig von den Aenderungen der Temperatur bei einem Procentgehalt von 46 Gewichtsprocenten liegt. Dies geht deutlich aus den Angaben von Mendelejeff¹⁾ hervor, dessen Beobachtungen wenigstens das Temperaturintervall von 0 bis 30° umfassen; die Contraction selbst nimmt freilich mit wachsender Temperatur stetig ab.

Trotzdem würde man an einem engeren Zusammenhang der beiden Erscheinungen festhalten können, indem man sich auf Grund der erwähnten Thatsachen etwa folgende Vorstellung von dem ganzen Vorgang bildet. Bei einer gewissen Temperatur werde destillirtem Wasser allmählich mehr und mehr Alkohol zugesetzt; es entsteht das Hydrat $C_2H_6O.HO + 3H_2O$, das sich in dem überschüssigen Wasser löst und die Fluidität desselben mit zunehmender Menge mehr und mehr vermindert. Hat man 46 Proc. Alkohol zugesetzt, so beobachtet man die Fluidität des flüssigen Hydrates selbst, die grösser ist, als die des Wassers sowohl, wie die des Alkohols. Setzt man weiter Alkohol zu, so erhält man eine alkoholische Lösung des Hydrats, deren Fluidität mit wachsender Verdünnung, d. h. bei fortwährendem Zusatz von Alkohol, ununterbrochen steigt bis zu der des reinen Alkohols. Bei einer höheren Temperatur dagegen ist ein Theil des Hydrats im Zustande der Dissociation mit beständiger Neubildung, sodass eine Mischung von genau 46 Proc. Alkohol doch aufgefasst werden könnte als eine Lösung des Hydrats in Wasser und Alkohol zugleich und demgemäss

1) Mendelejeff, Pogg. Ann. 138. p. 103, 230. 1869.

eine grössere Fluidität hätte, als dieselbe Mischung bei niedrigerer Temperatur, und da die alkoholischen Lösungen des Hydrates durchweg geringere Fluidität besitzen, als die wässerigen, so müsste demnach das Minimum nach der Seite des überwiegenden Alkohols rücken.

Dieser Anschauung widerspricht nur ein Umstand, nämlich, dass zwischen 0 und 30° das Minimum der Fluidität sogar bei Concentrationen unter 46 Proc. liegt, und damit scheint mir vorläufig wenigstens eine engere Beziehung zwischen beiden Erscheinungen ausgeschlossen. Uebrigens dürfte es wohl verfrüht sein, lediglich auf Grund dieser einen Untersuchung am Alkohol allgemeinere Betrachtungen in dieser Beziehung anstellen zu wollen, vielmehr müssen zuvor noch andere Flüssigkeiten, die analoge Erscheinungen zeigen, zur Vergleichung herangezogen werden. Ich behalte mir vor, hierüber demnächst weiteres zu berichten, sobald die betreffenden Versuche abgeschlossen sein werden.

Giessen, im Mai 1885.

X. Ueber das Dispersionsäquivalent von Schwefel; von A. Schrauf.

Die nachfolgenden Zeilen wurden durch die Erkennung der Thatsache hervorgerufen, dass in einzelnen organischen Verbindungen vom Typus $C_mH_nS_p$ die optischen Werthe des chemisch gebundenen Schwefels mit der Refraction und Dispersion des freien Schwefels übereinstimmen. Dadurch ward auch eine erneute Prüfung der auf Dispersion bezüglichen Formeln veranlasst.

§ 1. Mit dem Ausdruck Dispersionsäquivalent habe ich¹⁾ 1863 die Function PBd^{-2} bezeichnet, in welcher P das Moleculargewicht, d die Dichte und B das zweite Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel bedeutet. Der Gesamt-

1) Schrauf, Pogg. Ann. 118. p. 468. 1863.

ausdruck hat aber nur dann eine physikalische Bedeutung, wenn man den Coëfficienten der Cauchy'schen Reihe ebenfalls eine optisch-mechanische Bedeutung beilegen kann.¹⁾

Es liegt nun der Gedanke nahe, mit B jenen Werth zu vergleichen, der aus der Störung des schwingenden Theilchens durch die benachbarten Molecüle resultirt. Sollte aber nach dem Gesagten der Factor B in der Dispersionsformel ein Störungsglied darstellen — dann muss man zugeben, dass solche Störungen im allgemeinen proportional der störenden Masse, also proportional dem Moleculargewicht, sind — sowie fernerhin, dass jede Aenderung in der molecularen Distanz oder in der Anordnung der störenden Theilchen den Werth von B beeinflussen muss.²⁾

Wir setzen zum Zwecke der Erklärung des Einflusses benachbarter Theilchen voraus, dass von einer Substanz mehrere Modificationen mit wechselnder Moleculardichtigkeit vorhanden wären. Dann sind drei Hypothesen möglich:

a) Man kann annehmen, dass jene Theilchen, welche in der Verlängerung der Schwingungsrichtung an das schwingende Theilchen angrenzen, oder welche der linearen Schwingung selbst parallel liegen, den Werth von B bestimmen. Die Aenderungen von B würden also hervorgebracht durch Aenderungen der ersten Potenz der linearen Distanzen r der Molecüle und müssten diesen umgekehrt proportional sein. Dies wäre ausdrückbar durch:

$$\Delta B \cdot \Delta r = \text{Const.}$$

Die moleculare Distanz ist unbekannt. Da, wie Exner

1) Ich erinnere an den Ausspruch Ketteler's (Wied. Ann. 12. p. 365. 1881): „das constante Glied der Cauchy'schen Formel rührt nicht her von der Verschiedenheit des intramolecularen und freien Aethers, sondern es ist dasselbe wesentlich homogen mit den übrigen Gliedern und daher absorptiven Ursprungs.“

2) In gewissem Sinne gleicht diese Voraussetzung den Annahmen Ångström's über die Wärme, welche er in Forsök till en theor. för varmet, Upsala 1854 entwickelt und Pogg. Ann. 117. p. 299. 1862 in folgendem Satze resumirt hat: „Die Oscillationszeiten würden durch die Anziehung der Theilchen des Mediums und die Grösse der Oscillationsbewegung durch die Anzahl der Theilchen innerhalb der Attractionsphäre bestimmt.“

V
2
7

1
8
8
6

XUM

nachwies¹⁾, das Refractionsäquivalent dem wahren specifischen Volumen gleich ist, so wäre es vielleicht möglich, aus diesen Daten einen Schluss zu ziehen auf die moleculare Distanz. Dadurch würde aber andererseits erzielt, dass B eine Function von A wird. Einen solchen Zusammenhang — selbst wenn er existirt — negirt jedoch die Cauchy'sche Formel, und deshalb muss man bei der Prüfung von B vorläufig von der Einbeziehung von A oder der Brechungsexponenten als solcher absehen.

Mit einiger Berechtigung kann man die Annahme machen, dass die Aenderungen der molecularen Distanz den Aenderungen der Körperdichte verkehrt proportional sind; also: $Ad \cdot Ar = \text{Const.}$

Dadurch erhielte man als erste Annäherung die für eine Substanz geltende Formel²⁾:

$$Bd^{-1} = \text{Const.}$$

Vergleicht man hingegen mehrere Substanzen miteinander, dann muss berücksichtigt werden, dass die Störungen proportional den Massen sein sollen. Wir können daher auf Grund obiger Annahmen die erste Formel für das Dispersionsäquivalent (\mathcal{R}_1):

$$(I) \quad PBd^{-1} = \mathcal{R}_1$$

schreiben.³⁾

b) Eine zweite Annahme würde lauten: Alle in der „Ebene“ der Schwingung liegenden Molecüle wirken auf das schwingende Theilchen. Diese Art der Störung ist daher vergleichbar mit der Einwirkung eines Kreisinhaltens auf sein Centrum. Aehnlich wie oben, folge daraus⁴⁾:

$$AB \cdot 2r \cdot Ar = \text{Const.}$$

1) Exner, Wien. Ber. 91. p. 850. 1885; vgl. Horstmann, Ber. d. chem. Ges. 18. p. 356. 1885.

2) Eine hiermit ähnliche Formel hat Gladstone (Phil. Trans. 1863. p. 323) für die Dispersion benutzt.

3) Die Suffixe an \mathcal{R} , also $\mathcal{R}_1 \mathcal{R}_2 \mathcal{R}_3$ entsprechen den Potenzen der Dichte in den Formeln (I), (II) u. (III).

4) Diese Gleichung habe ich in Pogg. Ann. 112. p. 590. 1861 zum Ausgangspunkt meiner Untersuchungen gemacht. Dasselbst habe ich bereits $r = d^{-1}$ vorausgesetzt und der Gleichung die Form gegeben: $AB = 2Nd \cdot Ad$. Ich habe diese Gleichung dort ohne Ableitung publicirt,

Aus dieser Gleichung erhält man unter denselben Prämissen, wie oben, die bekannte¹⁾ Formel:

$$(II) \quad PBd^{-2} = \mathcal{N}_2.$$

c) Schliesslich ist noch die Annahme zu prüfen, ob nicht alle jene Molecüle, welche innerhalb eines bestimmten Kugelraumes liegen, eine Störung hervorrufen. Hier wäre die dritte Potenz der Moleculardistanz zu berücksichtigen, und infolge dessen käme man zu einer Formel für das Dispersionsäquivalent, die zu schreiben ist:

$$(III) \quad PBd^{-3} = \mathcal{N}_3.$$

Diese Gleichungen (I), (II), (III) können nur unter gewissen Beschränkungen Geltung haben. Eine absolute Constante von $\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$ ist a priori nicht zu erwarten. Sieht man selbst ab von der Willkür, Moleculardistanz²⁾ und Volumen in allen Fällen als commensurable Grössen zu betrachten, so ist andererseits die Frage noch unentschieden, ob der Cauchy'sche Factor B den ganzen möglichen Einfluss in Zahlen wiedergibt. Da B ein Glied aus der Reihe ähnlicher Functionen darstellt, und, je nachdem man beim 2., 3., 4. Gliede abbricht, andere Werthe annimmt, so können auch die sogenannten Dispersionsäquivalente $\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3$ nur die ersten wichtigsten Glieder einer rasch convergirenden Reihe sein.

Selbst die Frage ist gestattet, ob es sich denn der Mühe lohnt, noch jetzt solche Untersuchungen auf die Cauchy'sche Formel zu basiren. Nasini³⁾ schreibt auf Grund seiner Rechnungen: „Der Cauchy'sche Ausdruck liefert nicht die

da ich damals den mechanischen Sinn derselben als etwas Selbstverständliches, Allgemeinbekanntes voraussetzte. N ist die Constante, und im Original (p. 590) steht infolge eines Druckfehlers, der sich aus den Resultaten der Integration erweisen lässt, statt $2d\Delta d$ (dort $2DdD$) nur $2\Delta d$ (dort $2dD$).

1) Schrauf, Pogg. Ann. 119. p. 468. 1863. In den „physikalischen Studien“ ward die Quadratwurzel aus dieser Zahl benutzt.

2) Ich spreche hier die Hoffnung aus, dass es einst gelingen wird, mittelst der Dispersion die Atomdistanz zu erkennen, während das Refractionsäquivalent zur Bestimmung der wahren Raumerfüllung dienen mag.

3) Nasini, Beibl. 9. p. 322. 1885.

besten Resultate, sondern wenn man sich auf zwei Glieder beschränkt, ist der von Lommel¹⁾ vorzuziehen:“

$$n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \lambda_0^{-2} \lambda^{-2}}.$$

Andererseits wird aber auch jenen Verhältnissen Rechnung zu tragen sein, denen die bekannte Dispersionsgleichung Ketteler's²⁾:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D}$$

entspringt.

Ich habe wohl mit diversen Dispersionsformeln zu rechnen versucht, bin jedoch zum Zwecke der Publication vorliegender Vergleichen wieder zur Cauchy'schen Formel zurückgekehrt und benutze sie in der von mir³⁾ angegebenen Form:

$$\mu_n = A + b \lambda_D^2 \lambda_n^{-2},$$

daher auch die Dispersionsäquivalente im Nachfolgenden mitelst b berechnet werden.

Der Grund hierfür ist einerseits die Rücksicht auf einzelne Leser, welche etwa durch den Gebrauch einer ungewohnten Dispersionsformel von der Lectüre abgehalten würden, andererseits die Beachtung der zahlreichen vorhergehenden Arbeiten, welche auf der gewöhnlichen Dispersionsformel basiren, und deren Neuberechnung die darauf zu verwendende Mühe bis jetzt noch nicht lohnen würde. Trotz der Mängel, welche der Cauchy'schen zweigliedrigen Formel anhaften, trotz der Unsicherheit über die physikalische Bedeutung der Constanten A und B lässt sich diese Formel doch mit einiger Reserve zur Ermittlung optisch-chemischer Relationen verwenden. Wenn die existirenden Beziehungen einmal in erster Annäherung bekannt sind, dann mag es an der Zeit sein, genauere Formeln anzuwenden. So nehme auch ich jetzt keinen Anstand, die genauere Lorenz'sche Formel:

$$P(n^2 - 1)[n^2 + 2]^{-1} d^{-1} = \mathfrak{M}_2$$

für das Refractionsäquivalent zu benutzen. Dadurch wird

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 629. 1879.

2) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 365. 1881.

3) Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 424. 1884.

aber mein ursprünglicher Standpunkt in der Frage nicht als irrig bezeichnet, sondern die Relation auf Grund des allgemein wissenschaftlichen Fortschrittes etwas genauer dargestellt. Denn bezeichnet man mit Δ die Differenz des Brechungsexponenten n weniger 1,333 ($\Delta = n - 1,333$), so ist:

$$3(n^2 - 1)d^{-1} = M_2(11,1 + 8\Delta + 3\Delta^2)$$

und die frühere Annahme $(n^2 - 1)d^{-1} = \text{Const}$ sagt aus, dass bloß auf das erste und wichtigste Glied der vielleicht noch nicht erkannten gesetzmässigen Reihe Rücksicht genommen werden konnte.¹⁾ In ähnlicher Weise sind höchst wahrscheinlich auch die jetzt durch einfache Formeln ermittelten Dispersionsäquivalente nur die ersten Glieder einer Reihe, deren wahres Gesetz noch nicht exact angebbar ist.

§ 2. Combinirt man die neueren Beobachtungen Nasini's mit meinen älteren Angaben, so gelingt es, für eine homologe Reihe das Dispersionsäquivalent von S festzustellen und gleichzeitig die relative Präcision der drei Formeln (I), (II), (III) zu prüfen.

a) Die Brechungsexponenten vom prismatischen Schwefel habe ich 1860 für die verschiedenen Wellenlängen angege-

1) Den besten Beweis hierfür liefert die Thatsache, dass jene Schlüsse, welche ich vor mehr als 20 Jahren veröffentlichte, welche damals ignoriert oder angezweifelt wurden, mit jedem Fortschritt der Wissenschaft sich immer mehr als richtig erweisen, wenn man auch inzwischen längst vergessen hat, dass ich dieselben einst veröffentlichte.

1863 (Pogg. Ann. 119. p. 561. Al. 24) sagte ich: „Die Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe, deren höhere Glieder aus den niederen (im optischen Sinne) abgeleitet werden durch allmähliche Aufnahme von Kohlenstoff mit proportional der Menge desselben steigenden Condensationen (d. i. höheren optischen Werthen). — Dieser Satz ist wohl identisch mit den Schlussfolgerungen sowohl von Gladstone (vgl. Beibl. 5. p. 43. 1881): „Eigenthümlich ist es, dass bei diesen Verbindungen das Refraktionsäquivalent des Kohlenstoffes mit Abnahme des Wasserstoffes wächst“ — als auch mit jenen von Nasini und Bernheimer (vgl. Beibl. 9. p. 330. 1885): „Aus den Thatsachen scheint nur das hervorzugehen, dass die Refraction organischer Verbindungen umsomehr wächst, je reicher die Verbindung an Kohlenstoff ist, dass aber die numerischen Werthe in keiner einfachen Beziehung zu den Veränderungen stehen, die in den Structurformeln eintreten.“

ben.¹⁾ Meine Zahlen wurden später für gelbes Licht von Cornu verificirt, sowie auch Boltzmann deren Richtigkeit bei Bestimmung der Dielectricitätsconstante erprobte.

Meine Beobachtungen führen zu folgenden Werthen:

	α	β	γ
μ_D	2,2405	2,0383	1,9505
A	2,1659	1,9715	1,8939
b	0,0746	0,0668	0,0566
\mathfrak{N}_2	0,55904	0,50048	0,42400
Dichte	$d_4^{10,5} = 2,0366$		
Mittelwerthe von A	$= 2,0106$		
" "	$\mathfrak{N}_2 = 7,8$	Refraktionsäquivalent	
" "	$\mathfrak{N}_1 = 1,02195$	Dispersionsäquivalent ²⁾	
" "	$\mathfrak{N}_2 = 0,49451$	"	
" "	$\mathfrak{N}_3 = 0,23929$	"	

b) Zum Vergleiche mit diesen Werthen sind die neueren Beobachtungen Nasini's passend.³⁾ Diese gehören einer homologen Reihe $C_nH_{2n+2}S$ an, daher auch jene Störungen wegfallen, die etwa durch eine geänderte Structur der CH Molecüle hervorgerufen werden.

Ich benutze folgende Werthe:

	I. $C_4H_{10}S_2$	II. $C_4H_{10}S$	III. $C_5H_{12}S$	IV. $C_4H_{10}S$	V. $C_{10}H_{22}S$
d	0,99267	0,83676	0,83475	0,83573	0,84314
μ_D	1,50633	1,44233	1,44118	1,43859	1,43238
A	1,48671	1,42746	1,42671	1,42382	1,43813
\mathfrak{N}_2	35,30	27,64	31,94	27,47	54,20
b	0,01962	0,01487	0,01447	0,01477	0,01435
\mathfrak{N}_1	2,4113	1,5994	1,8018	1,5906	2,9405
\mathfrak{N}_2	2,429	1,9115	2,160	1,903	3,488
\mathfrak{N}_3	2,4471	2,2843	2,5872	2,2774	4,1368

Diese gerechneten Dispersionsäquivalente lassen sich in folgender Weise combiniren. Die Substanzen III. Isoamylmercaptan und IV. Isobutylmercaptan geben als Differenz den Werth von (CH_2) . Die Summe $(III + 5CH_2)$ muss dem Werthe V. Isoamylsulfid entsprechen.

1) Schrauf, Wien. Ber. 41. p. 794. 1860; Cornu in Des Cloizeaux, N. Rech. 1867. p. 94; Boltzmann, Wien. Ber. 70. II. p. 342. 1874.

2) Alle hier angeführten Dispersionsäquivalente basiren auf $b = B \cdot d$.

3) Nasini, Beibl. 7. p. 283. 1883.

	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_1	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
III.	31,94	1,8018	2,160	2,5872
- IV.	27,47	1,5906	1,903	2,2774
= $\Delta(\text{CH}_2)$	4,47	0,2112	0,257	0,3098
5CH_2	22,35	1,0560	1,285	1,5490
+ III.	31,94	1,8018	2,160	2,5871
= $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$	54,29	2,8578	3,445	4,1361
beobachtet	54,20	2,9408	3,488	4,1368
Rechn.-Beob.	0,09	-0,0830	-0,043	-0,0007

Diese Tabelle zeigt, dass $\mathfrak{N}_1 = Pbd^{-1}$ die grösste Differenz gegen die Beobachtung ergibt, während hingegen $\mathfrak{N}_3 = Pbd^{-3}$ mit der Beobachtung absolut übereinstimmt. Die Genauigkeit von \mathfrak{N}_2 ist genügend. Wenn auch diese Zusammenstellung noch unentschieden liesse, ob \mathfrak{N}_2 oder \mathfrak{N}_3 den Vorzug verdiene, so entscheidet hingegen die nachfolgende Differenzbildung wesentlich zu Gunsten von $\mathfrak{N}_2 = Pbd^{-2}$.

	\mathfrak{N}_3	\mathfrak{N}_1	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
I. $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2)$	35,30	2,4113	2,4290	2,4471
- IV. $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S})$	27,47	1,5906	1,903	2,2774
= $\Delta(\text{S})$	7,83	0,8207	0,526	0,1697
Mittelw. prism. S.	7,8	1,0219	0,4945	0,2392
Differenz	0 Proc.	20 Proc.	5 Proc.	30 Proc.

Der Vergleich führt erstens zu dem Schlusse, dass in diese Verbindungen S mit einer Atommodification eingetreten ist, die jener des freien Schwefels ähnlich.¹⁾ Die $\Delta(\text{S})$ ergibt nämlich für \mathfrak{N}_3 und \mathfrak{N}_2 Werthe, die mit den beobachteten gut übereinstimmen. Andererseits zeigt aber diese Tabelle, dass \mathfrak{N}_2 bessere Resultate liefert als \mathfrak{N}_1 und \mathfrak{N}_3 und deshalb letzteren vorzuziehen ist, wenn es sich um die Vergleichung volumetrisch sehr differenter Körper handelt.

Mittelst dieser Serie von Beobachtungen lässt sich weiterhin die Annahme prüfen: ob wirklich das Dispersionsäquivalent einer Verbindung als Summe jener der Bestandtheile berechenbar ist. Es setzt diese Controle, da schon CH_2 und S für die Reihe bekannt ist, nur die Ermittlung von H_2 für eben diese Reihe voraus.

1) Dadurch unterscheidet sich Schwefel wesentlich von Kohlenstoff, welcher letzterer in allen organischen Reihen weit grössere Dispersion zeigt, als in seiner starren Modification: Diamant.

V
2
7

1
8
8
6

	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_1	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
10CH_2	44,7	2,11	2,57	3,10
+ S	7,83	0,82	0,526	0,17
= $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}$	52,53	2,93	3,096	3,27
beob. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$	54,20	2,94	3,488	4,14
$\Delta(\text{H}_2) =$	1,67	0,01	0,392	0,87

Nachdem auf diese Weise H_2 , CH_2 , S im optischen Sinne bekannt geworden ist, kann man mit diesen Werthen z. B. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$, vorausberechnen, und zwar als Summe von $4\text{CH}_2 + \text{S} + \text{H}_2$. Man erhält:

	\mathfrak{N}	\mathfrak{N}_1	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ gerechnet	27,38	1,675	1,946	2,28
beobachtet II	27,64	1,5994	1,9115	2,284
„ IV	27,47	1,5906	1,903	2,277

Hier zeigt sich neuerdings, dass für eine homologe Reihe bei der Ableitung durch Summation der Bestandtheile immer Bd^{-1} die ungünstigsten, hingegen Bd^{-3} die genauesten Resultate liefert. Die mittelst \mathfrak{N}_2 erhaltenen Werthe sind wesentlich genauer als die von \mathfrak{N}_1 .

§ 3. Da nach den Resultaten des vorhergehenden Paragraphen für homologe Reihen \mathfrak{N}_3 ausnehmend günstige Resultate ergab, da ferner $\Delta(\text{S})$ mit den mittleren optischen Werthen des prismatischen Schwefels übereinstimmte, sollte man die Hoffnung hegen können, auch bei anderen S Substitutionsproducten ähnliche Resultate zu erhalten. Leider ist diese Hoffnung trügerisch.¹⁾ Treten moleculare Substitutionen ein, dann sind die Aenderungen der Constitution weit intensiver durch die diversen Dispersionsconstanten als durch die Refraction angedeutet. Unter solchen Umständen zeigen sogar Glieder, deren Refraction nach dem gewöhnlichen Summengesetz berechenbar ist, eine anomale Vermehrung der Dispersion. Und dieses aussergewöhnliche Ansteigen der Dispersion wird immer bemerkbar sein, ob man nun die Cauchy'sche Dispersionsformel und eines der möglichen Dispersionsäquivalente \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2 \mathfrak{N}_3 oder eine andere Formel benutzen mag.

1) Zu ähnlichen negativen Resultaten, aber in Bezug auf Refraction des Schwefels, gelangt Nasini, Beibl. 9. p. 325. 1885.

Combinirt man beispielsweise \mathfrak{M}_2 , sowie $\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2 \mathfrak{N}_3$ der sechs Beobachtungen von E. Wiedemann¹⁾, so erhält man aus der Differenz zweier Glieder jedesmal die optischen Werthe für die moleculare Differenz $\Delta(S-O)$. Es ist dieselbe:

$\Delta(S-O) = \mathfrak{M}_2$	\mathfrak{N}_1	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
VI - V 6,33	2,7477	2,175	1,6948
V - IV 6,67	2,0474	1,798	1,5721
III - II 6,46	1,3187	1,118	0,9362
II - I 6,25	0,8717	0,794	0,7162

Die Differenz des Refractionsäquivalentes \mathfrak{M}_2 ist im Mittel 6,43. Diese Zahl führt, da $\mathfrak{M}_2(O) = 1,5$ zu $\mathfrak{M}_2(S) = 7,9$, welcher Werth dem Schwefel auch thatsächlich im freien Zustande zukommt (vgl. § 2). Im Gegensatze zu dieser Uebereinstimmung sind hingegen die Differenzen für die Dispersion bei jeder Gruppe der Verbindungen verschieden. Auch zeigt sich kein bemerkenswerthes Moment zu Gunsten der Formel $\mathfrak{N}_1 = P b d^{-1}$. Mit Rücksicht auf die Ergebnisse der vorhergehenden Paragraphen kann man deshalb sagen: es mangelt jeder Grund, der die Beibehaltung dieser Formel \mathfrak{N}_1 für weitere Rechnungen wünschenswerth macht.

§ 4. Diese letztgenannte Formel $B d^{-1} = \text{Const.}$ hat aber Gladstone²⁾ seit längerem benutzt, um durch sie die Quantität der Dispersion zu ermitteln. Er hat bereits angegeben, dass diese Formel zu Werthen führt, die nahezu, aber nicht ganz constant bleiben, gewöhnlich mit der steigenden Temperatur abnehmen. — Diese geringe Aenderung des Resultats bei $+1^\circ$ würde die Formel nicht unbrauchbar machen. Zwei Gründe könnten für die weitere Verwendung der Formel geltend gemacht werden:

1. ist möglicher Weise B selbst eine Function der Temperatur, d. i. der als Wärme sich manifestirenden Molecularbewegung.³⁾ Nach den in § 1 entwickelten Anschauungen

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 577. 1882.

2) Dale u. Gladstone, Phil. Trans. 1863. p. 323. Gladstone, Beibl. 6. p. 21. 1882.

3) Die neuesten Beobachtungen von Dufet (Bull. Soc. Min. 1885. p. 303) besagen, dass für Refractionsbeobachtungen bei verschiedenen Temperaturen weder die Gladstone'sche Formel $(A-1)d^{-1}$, noch die

würde dies bedeuten, dass durch die Aenderungen der Temperatur nicht bloß die Distanz, sondern auch die Affinität (störende Kraft) der Molecüle geändert wird.

2. Es existiren keine vollkommen sicheren Dispersionsbeobachtungen für grössere Temperaturintervalle und mit gleichzeitig vorgenommenen Volumbestimmungen. Daher ist keine zweifellose Entscheidung möglich. In meinen älteren Studien habe ich immer die Angaben mehrerer Autoren combiniren müssen, wodurch die Resultate als solche nur den Werth von Annäherungszahlen erhielten. Neuerdings bei Abfassung dieser Notiz habe ich wieder das vorhandene Beobachtungsmaterial revidirt und fand unter der grossen Zahl optischer Angaben die einzige Bestimmung von van der Willigen an Benzol, welche den gestellten Bedingungen entspreche. Aber gerade diese Beobachtung steht in Gegensatz zu allen übrigen bekannt gewordenen Thatsachen und zeigt bei abnehmender Temperatur einen Zuwachs der Dispersion.

Der von Gladstone angegebene Grund (vgl. oben) würde mich daher vom Gebrauche der Formel $PBd^{-1} = \mathfrak{N}_1$ nicht abschrecken. Mich bestimmt die geringe Genauigkeit der durch Summation bei homologen Serien erhaltenen Resultate, vom Gebrauche dieser Formel abzurathen.

Da Gladstone 1863 seine Dispersionsformel $[\mu_H - \mu_A] \text{ vol}$, später $[\mu_G - \mu_A] d^{-1}$ schrieb, so könnte man bei flüchtigem Lesen vermuthen, dass dadurch einer von Bd^{-1} verschiedenen Anschauungsweise Ausdruck gegeben sei. Thatsächlich stimmt jedoch ziemlich genau $\mu_G - \mu_A$ mit einem Dispersionscoefficienten β einer Cauchy'schen Reihe überein, wenn man letztere in der Form schreibt:

$$\mu_n = \mu_A + \beta \lambda_G^2 \lambda_n^{-2},$$

das heisst, wenn man eine Formel benutzt, welche der von mir aufgestellten gleichgeartet ist, und welche nichts weiteres

Lorenz'sche \mathfrak{N}_2 zu wahrhaft constanten Zahlen führt. Es muss deshalb die Refraction abhängig in zweiter Ordnung von der Temperatur dargestellt werden. In gleicher Weise mag nun B nicht bloß eine Function der Dichte, sondern auch der Temperatur sein. Ich habe schon i. J. 1867 in meinen Studien p. 69 auf diesen möglichen Einfluss der Wärme hingewiesen.

besagt, als dass die Wellenlänge von $G (\lambda_g = 1)$ zur Einheit des Maasses gewählt sei. Vielleicht hat Gladstone diese Beziehung gar nicht ins Auge gefasst; ausgesprochen hat er sie nicht, denn ich konnte keine Notiz hierüber in seinen Schriften finden. Da es aber ganz gleichgültig ist, ob man alle zu vergleichenden Dispersionsconstanten mit ihren wahren Werthen oder multiplicirt mit λ_g , eventuell mit λ_D , in die Function einführt, so hat auch ersichtlich die Gladstone'sche Formel $(\mu_g - \mu_A) d^{-1}$ und $B d^{-1}$ gleiche Structur.

Andererseits empfiehlt es sich, da bei optischen Untersuchungen jedesmal μ_D oder μ_{Na} bestimmt wird, gerade die Wellenlänge dieses Strahles der Einheit gleichzusetzen. Es wäre daher am zweckmässigsten, wenn die von mir¹⁾ angegebene Formel:

$$\mu_n = A + b \lambda_D^2 \lambda_n^{-2}$$

berücksichtigt und, wie in der vorliegenden Studie, so auch fernerhin nur $b = \mu_D - A$ den Dispersionsrechnungen zu Grunde gelegt würde.²⁾

1) Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 426. 1884.

2) Für den Gebrauch dieser Formel sprechen viele Gründe. Namentlich die Einfachheit der Rechnung für die Ermittlung von A und b , sowie andererseits die Uebersichtlichkeit und leichte Controlirbarkeit des Resultates. Man bedarf, um diese Formel verwenden zu können, nur der Liste von λ_n^{-2} . Ich gebe dieselbe im Nachfolgenden, bezogen auf $\lambda_D = 1$. Für Hydrogenium $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma$ und für Li, Th, benutzte ich die „Mittelwerthe“ aller in Landolt-Bernstein's Tabellen p. 201 angegebenen Zahlen; für die Fraunhofer'schen Linien die Angaben von Ditscheiner mit dessen letzten Correcturen. $H_{\alpha\delta\gamma}$ sollte mit Cff vollkommen übereinstimmen; die statthabenden Differenzen sind gleicher Ordnung mit den bei Bestimmung der Wellenlängen auftretenden Fehlern.

Es ist λ^{-2} von:

B 0,734 423	E 1,248 943	Li 0,771 371
C 0,805 871	b 1,296 359	H_α 0,806 344
D' 0,997 831	F 1,467 954	Na 1,0
D 1,0	f 1,841 783	Th 1,212 963
	G 1,867 160	
	h 2,062 265	H_β 1,469 344
	H 2,203 117	H_γ 1,843 319

Als Beispiel für die Methode der Rechnung zur Ermittlung von A mittelst dieser Zahlen von λ_n^{-2} dienen im Nachfolgenden die Beobach-

§ 5. Der Gedanke liegt nahe, durch weitere Prüfung auf verwandten Gebieten die definitive Entscheidung über die praktische Verwendbarkeit der Formeln Bd^{-2} Bd^{-3} zu suchen. Hierzu bieten sich naturgemäss die CHO -Reihen dar. Ich habe nun neuerdings mit Zugrundelegung der classischen Tabellen (88) von Landolt eine Neuberechnung der Werthe von \mathfrak{N}_2 und \mathfrak{N}_3 für einige vorgenommen. Obgleich einzelne Werthe gegen meine älteren Rechnungen hier verbessert erscheinen, ist doch das Resultat ebenso gestaltet, wie ich es in allen früheren Arbeiten erhalten habe. Das heisst: in den organischen Reihen tritt Kohlenstoff nicht in einer Modification, sondern mindestens in drei Modificationen auf. Es liefern aber \mathfrak{N}_2 und \mathfrak{N}_3 nahezu dieselben Werthe.

Substanz		d	b	\mathfrak{N}_2	\mathfrak{N}_3
Benzylalkohol . . .	C_7H_8O	1,0429	0,02625	2,6065	2,4993
Bittermandelöl . . .	C_7H_8O	1,0455	0,03698	3,586	3,4301
Phenol	C_6H_6O	1,0702	0,02998	2,4606	2,2991
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8123	0,01076	1,4350	1,7666
Allylälthyläther . . .	$C_5H_{10}O$	0,7651	0,01263	1,855	2,4252
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	0,7157	0,00925	1,336	1,8672
norm. Butylalkohol .	$C_4H_{10}O$	0,8099	0,01022	1,1530	1,4236
norm. Buthylaldehyd .	C_4H_8O	0,8170	0,01065	1,1488	1,4061
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	0,01001	0,9282	1,1539
Aceton	C_3H_6O	0,7920	0,01027	0,9496	1,199
Akrolein	C_3H_4O	0,8410	0,01965	1,5558	1,850
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,8000	0,00910	0,654	0,8176
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	0,00928	0,6713	0,8606

Die Differenzen zwischen je zwei Gliedern dieser Reihe geben die Werthe der Dispersionsäquivalente entweder für H_2 oder C_1 . Für beide Elemente geben aber die Formeln \mathfrak{N}_2 und \mathfrak{N}_3 gleiche Resultate in qualitativem und nahe gleiche

tungen Landolt's an normalem Propylalkohol. (Schema der Rechnung: von den beobachteten Zahlen wird so lange ein aliquoter Theil von λ_D^{-1} subtrahirt, bis die Reste gleich sind, dieser Rest ist dann A ; $b = \mu_D - A$).

	μ_{H_2}	μ_{H_2}	μ_{H_2}	
$-\frac{1}{100} \lambda^{-2} =$	1,38345	1,39008	1,39378	$A = 1,37538$
	- 0806	- 1469	- 1843	$+\frac{1}{100} \lambda_D^3 \frac{1000}{b} =$
$A = \text{Mittel von:}$	1,37539	1,37539	1,37535	$\mu_D \frac{1,38538}{b}$

Zahlen in quantitativem Sinne. Als Mittelwerth beider Functionen ($\mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3$) bekommt man die folgenden Differenzen¹⁾. Sie sind gruppenweise geordnet:

$\Delta(H_2)$	-0,05	-0,5	-0,9
$\Delta(C_1)$	+0,2	+0,5	+1,1.

Die negative Differenz, welche in den einzelnen Gruppen $\Delta(H_2)$ bedingt, erscheint ausgeglichen durch das Auftreten eines Kohlenstoffs mit überaus grossem Dispersionsvermögen. Mit anderen Worten: die negative Differenz für H_2 ist nur eine scheinbare, hervorgerufen durch Subtraction von C -Moleculen, die in die Rechnung mit gleichen Werthen eingesetzt sind, thatsächlich jedoch verschiedene Werthe besitzen.

Fügt man zu diesen $\Delta(C)$ noch das Dispersionsäquivalent²⁾ des Kohlenstoffs in der Modification: Diamant, welches lautet:

$$\mathfrak{N}_2 = 0,03756, \quad \mathfrak{N}_3 = 0,01068,$$

so erhält man vier Mittelwerthe von \mathfrak{N}_2 und \mathfrak{N}_3 für die Dispersion von Kohlenstoff, und zwar:

$$0,02, \quad 0,2, \quad 0,5, \quad 1,0.$$

Man muss deshalb eine viermal verschiedene atomistische Structur des Kohlenstoffs zugestehen.

Zu günstigeren Resultaten, d. h. zu naheliegenden oder nur wenig differenten Werthen, führt die Bildung der Differenzen $\Delta(CH_2)$ für \mathfrak{N}_2 oder \mathfrak{N}_3 aus den Gliedern obiger Reihe. Man erhält für:

$$\mathfrak{N}_2(CH_2) = 0,25 - 0,27,$$

$$\mathfrak{N}_3(CH_2) = 0,28 - 0,33.$$

Die auftretenden Schwankungen in diesen Werthen lassen keine Gesetzmässigkeit erkennen. Eine solche, z. B. eine Abnahme dieser Zahlen bei zunehmendem³⁾ Moleculargewicht, mag vielleicht existiren, doch lässt sie sich aus dem vorliegenden Materiale nicht beweisen. Man darf nur einige Substanzen mit nahe gleichen Werthen von Dichte und Brechungsexponent vergleichen, um zu erkennen, dass die

1) Vgl. Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 429. 1884.

2) Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 427. 1884 lies $\mathfrak{N}(C) = 0,03756$ statt $\mathfrak{N}(C) = 0,03286$.

3) Vgl. Schröder, Wied. Ann. 18. p. 174. 1883.

Dispersionsconstante nicht durch diese genannten, auch nicht durch das Moleculargewicht, sondern in erster Linie durch die Substanz als solche beeinflusst wird. Ein gutes Beispiel ist der Vergleich der Werthe von:

Aceton . .	C_3H_6O	$d = 0,7920$	$A = 1,34888$	$b = 0,01027$
Acrolein . .	C_3H_4O	$= 0,8410$	$= 1,38010$	$= 0,01905$
Aethylvaleral	$C_7H_{14}O_2$	$= 0,8661$	$= 1,38659$	$= 0,01045$

Bei nahe gleichen Brechungsexponenten und Volumgewichte beträgt der Unterschied der Dispersionsconstante nahe hundert Procent.

Aus dem vorstehenden Ziffernmateriale ergeben sich die Schlussfolgerungen:

1. Für die Berechnung des Dispersionsäquivalentes genügt in erster Annäherung PBd^{-2} , wobei die Annahme zulässig ist, dass dieser Werth \mathcal{N}_2 das erste Glied einer Reihe darstellt, deren folgende Glieder überdies von Refraction, Moleculargewicht und Temperatur abhängig wären.

2. Innerhalb homologer Reihen von CHO -Verbindungen lässt sich der Werth des Dispersionsäquivalentes bei einem Mittelgliede durch die Summation der für Endglieder geltenden Zahlen ableiten. Hierbei liefert PBd^{-1} die schlechtesten Resultate, absolut genaue PBd^{-3} . Die Genauigkeit, welche man durch PBd^{-2} erzielt, ist innerhalb der für Dispersionsbestimmungen überhaupt zulässigen Grenzen.

3. Bei einer Gruppe von CHS enthaltenden Verbindungen zeigen sich optische Werthe, welche mit \mathcal{N}_2 und \mathcal{N}_2 des freien prismatischen Schwefels übereinstimmen. Die Vorausberechnung mit \mathcal{N}_1 oder \mathcal{N}_3 liefert hingegen ungünstige Resultate.

4. Die Dispersion markirt deutlicher als die Refraction den molecularen Unterschied in der Constitution der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen. Diese molecularen Differenzen sind aber nicht immer gleichwerthig mit jenen Veränderungen, welche die jetzt geltenden Structurformeln anzudeuten ermöglichen.

Wien, December 1885.

XI. Ueber die Ausdehnungscoefficienten des Schwefels; von A. Schrauf.

Ich habe eine Reihe von Messungen durchgeführt, um die Ausdehnungscoefficienten des prismatischen Schwefels zu ermitteln. Die erhaltenen Zahlen zeigen eine wichtige einfache Beziehung zu den Werthen der Krystallaxen. In den nachfolgenden Zeilen wird diese Relation, welche bis jetzt unbekannt war, besprochen.

Die classischen Untersuchungen von Fizeau erstrecken sich über zahlreiche krystallisirte Substanzen. Sie scheinen aber nur das eine allgemeine Resultat zu geben, dass die Ausdehnung wohl abhängig vom Krystallsystem, aber unabhängig von den Werthen der Krystall- und Elasticitätsaxen erfolge. Mit anderen Worten: die thermischen $\tau(abc)$, optischen abc und krystallographischen abc Schemata können verschieden sein. Arzruni, welcher 1877 die Einwirkung der Temperatur auf die Brechungsexponenten von Baryt, Cölestin, Anglesit studirte, hat ebenfalls nur constatiren können, dass bei diesen isomorphen Körpern kein allgemein gültiger Connex zwischen den erwähnten drei Schematen existirt.

Die Verschiedenheit der thermischen Orientirung bei Gliedern einer isomorphen Reihe wird aber erklärlich, wenn man die Hypothese einer axial orientirten Lagerung der chemisch differenten Atome im Molecül der Verbindung annimmt. Auf diese mögliche Erklärung der thermischen Differenzen habe ich schon 1868 in meinem Lehrbuche der Krystallphysik (p. 358) hingewiesen. Sie findet ihre Begründung in der Thatsache, dass die verschiedenen Elemente auch differente mittlere Ausdehnungscoefficienten besitzen. Die axiale Orientirung des sich am meisten expandirenden Grundstoffes muss daher auch das totale Resultat für diese Richtung beeinflussen.

Derartige Prämissen führen zu dem Schlusse, dass irgend welche Relationen der thermischen Coefficienten zu Krystall- oder Elasticitätsaxen dann erkennbar sein werden, wenn jener Einfluss eliminirt ist, den etwa eine intramoleculare chemische Differenz der Substanz hervorbringen könnte. Diese

Bedingung ist bei den krystallisirten Grundstoffen erfüllt. Sie sollten, da der Körper nach allen Seiten chemisch ident ist, je drei gleiche Ausdehnungscoefficienten besitzen. Sind aber letztere ungleich, dann „muss“ diese Ungleichheit durch dieselbe Ursache bedingt sein, welche die Grössenunterschiede der Krystallaxen hervorgerufen hat.

Dies waren die Gründe, welche mich bewogen, die thermischen Constanten des prismatischen Grundstoffes: Schwefel zu bestimmen. Hierzu wurden dieselben Methoden angewendet, welche ich in meiner Abhandlung über die Trimorphie des Titandioxydes beschrieb. Die einzelnen Details der Untersuchung werde ich nächstens ausführlich mittheilen. Hier hebe ich nur das Resultat hervor: Die Ausdehnungscoefficienten des zweigliedrigen Schwefels sind mit den Längen seiner Krystallaxen commensurabel.

Das Parametersystem des prismatischen Schwefels ist bei $t = 21^{\circ} \text{C}$.

$$a : b : c = 0,427\,216\,0 : 0,524\,945\,1 : 1,$$

das optische Schema $ab\epsilon$. Die drei Ausdehnungscoefficienten $\alpha_a \alpha_b \alpha_c$ entsprechen den Richtungen der Krystallaxen. Sie sind bei der gleichen mittleren Temperatur für 1°C :

$$\alpha_a = 0,000\,068\,486, \quad \alpha_b = 0,000\,086\,039, \quad \alpha_c = 0,000\,021\,441.$$

Der mittlere Werth der Ausdehnungscoefficienten beträgt:

$$\alpha_m = 0,000\,058\,655.$$

Diese Zahl stimmt mit dem von Fizeau beobachteten mittleren Coefficienten überein. Für die mittlere Temperatur 40° gibt Fizeau:

$$\frac{\alpha' + \alpha'' + \alpha'''}{3} = 0,000\,064\,13 + 33,48 \, \Delta t.$$

Für $t = 21^{\circ}$ folgt hieraus: $0,000\,057\,77$, welcher Werth mit meinem Resultate fast gleichlautend ist.

Das thermische Schema ist $\tau(bac)$. Zwischen diesem und der optischen Orientirung herrscht die auch bei anderen Substanzen bereits beobachtete Uebereinstimmung, dass die Richtung der Elasticitätsaxe c mit der Richtung des Ausdehnungsminimums zusammenfällt.

Die zwischen den Ausdehnungscoefficienten und den Längen der Krystallaxen statthabende Beziehung liegt weni-

ger offen zu Tage. Sie ist durch einen multiplen Factor verschleiert. Eliminirt man denselben, dann ist das obige morphologische Axenschema umstellbar in das Verhältniss der Zahlen $a':b':c'$, welche letztere lauten:

$$a' = 0,000\ 070\ 007\ 6, \quad b' = 0,000\ 086\ 022\ 3,$$

$$c' = 8 \times 0,000\ 020\ 483\ 6.$$

Der axiale Mittelwerth ist: 0,000 058 84.

Vergleicht man diese Zahlen $a'b'c'$ mit den Ausdehnungscoëfficienten für dieselben Richtungen $\alpha_a \alpha_b \alpha_c$, dann erkennt man die zwischen beiden bestehende Relation. Die Ausdehnungscoëfficienten $\alpha_a \alpha_b$ sind ident mit den Krystallaxen $a'b'$. Die Axe c' besitzt hingegen einen achtfach grösseren Werth als α_c . Würden wir die gewöhnliche Pyramide des Schwefels mit den krystallographischem Symbol $[8P = 881]$ bezeichnen, so würde die Axe c' achtmal kleiner werden, und der obige Factor 8 eliminirt sein. Wir erhielten dadurch das Resultat: „die Ausdehnungscoëfficienten sind mit den Werthen der Krystallaxen ident.“

Diese Proportionalität existirt innerhalb der Grenzen der möglichen und zulässigen Beobachtungsfehler. Diese sind sehr gering, und thatsächlich ist der axiale Mittelwerth und α_c fast absolut gleich. Die Concordanz ist überdies unabhängig von dem gewählten Maasse der Temperatureinheiten. Wir erhielten wohl bei Benutzung einer Thermometerscala nach Réaumur oder Fahrenheit andere Werthe der Ausdehnungscoëfficienten. Da es sich hierbei nur um die Einführung eines Umwandlungsfactors handelt, könnten wir denselben auch andern Werthen der Krystallaxen anbringen und würden dadurch neuerdings die Identität der beiden Zahlenreihen herstellen.

Die Ausdehnung ändert successive die Parameter. Deshalb könnte vermuthet werden, die Proportionalität beider sei eine zufällige und gelte bloß für eine bestimmte Temperatur. Aber die Ausdehnungscoëfficienten sind ebenfalls von der Temperatur abhängig, wie dies für Schwefel schon die Beobachtungen der Mittelwerthe durch Kopp und Fizeau lehrten. Meine Messungen ergaben merkbare Differenzen der Ausdehnungscoëfficienten bereits bei ganz geringen Unterschieden der mittleren Temperatur. Ich fand:

$$\alpha_b = 0.000\,074\,14 [1 + 0.052 (t^\circ - 18^\circ)],$$

$$\alpha_c = 0.000\,019\,09 [1 + 0.037 (t^\circ - 18^\circ)].$$

Die Werthe der Ausdehnungscoëfficienten ändern sich daher bei Zunahme der mittleren Temperatur nicht gleichmässig. Deshalb bleiben im wesentlichen $\alpha_a \alpha_b \alpha_c$ mit den Parametern auch bei anderen mittleren Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen commensurabel.

Die in den vorstehenden Zeilen erörterte Uebereinstimmung der Zahlen $a' b' c' \alpha_a \alpha_b \alpha_c$ rechtfertigt den Schluss: „dieselbe Ursache, welche dem Körper die morphologische Verschiedenheit nach den Coordinatenaxen verleiht, ist auch maassgebend für die Ausdehnung.“ Dieser Satz gilt in erster Linie für die Grundstoffe, weil nur bei diesen jeder Einfluss einer intramolecularen Orientirung chemisch differenter Atome fehlt.

Die nächste Folgerung ist: „Die krystallisirten anisotropen Grundstoffe sind nicht vergleichbar mit einem nach dem Decrescenzgesetze aufeinander geschichteten Kugelhäufen.“ Wäre nämlich ihre Form wirklich vergleichbar mit Pyramiden, aufgebaut aus „kugel“förmigen Molecülen, dann müssten die linearen Ausdehnungscoëfficienten bei jedem Grundstoffe vom Gesetze der Decrescenzen und der hierdurch erzeugten Krystallaxenlänge unabhängig und überdies nach allen Seiten des Raumes gleich sein. Die unumstössliche Wahrheit dieses Satzes ist leicht zu beweisen.

Die thatsächlich statthabenden Verhältnisse sind nur unter der Annahme verständlich, dass die Form des Molecüls nicht durch die Kugel, sondern durch ein axialungleiches Ellipsoid repräsentirt wird. Das sichtbare Krystallpartikel bildet sich durch die Aufeinanderschichtung solcher ellipsoidischer Molecüle. Wegen der elliptischen Form sind auch bei Verschiebungen nach den drei Dimensionen des Raumes nicht gleiche Massen zu bewegen; daher kann die Ausdehnung ungleiche Werthe annehmen. Die ellipsoidische Gestalt entspricht dem Wesen der Sache nach einer ungleichen Verdichtung des primären Molecüls. Letztere kann hervorgerufen sein durch engere oder fernere Lagerung — oder durch eine axialungleiche Anzahl — der Atome innerhalb des Molecüls.

Diese Vorstellung basirt im wesentlichen auf der Thatsache, dass den starren Körpern durchschnittlich grössere Dichte und kleinere Ausdehnbarkeit als den flüssigen Substanzen zukommt.

Bedingt die intramoleculare Dichtigkeit wirklich die Grösse der Ausdehnungscoefficienten, dann müssen auch die „allotropen Modificationen eines Grundstoffes mittlere Ausdehnungscoefficienten besitzen, die ungefähr mit der Körperdichte verkehrt proportional sind.“

Mir ist es leider bis jetzt nicht gelungen, aus meinen Messungen des „monoclinen Schwefels“ sichere thermische Constanten abzuleiten. Die Krystalle paramorphosiren sich nämlich schon nach dem Verlaufe von ein bis zwei Stunden. Hierdurch wird man immer verhindert, die nothwendigen Serien der Beobachtungen zu vollenden. Die Untersuchungen von Fizeau an den allotropen Modificationen des Kohlenstoffs zeigen aber deutlich die Abnahme der Ausdehnungscoefficienten mit der Zunahme der Dichte. (Sie sind den vierten Potenzen der Dichte verkehrt proportional):

Diamant $\alpha = 0,000\,001\,18$ $d = 3,5$,

Graphit $\alpha = 0,000\,007\,86$ $d = 2,1$.

Die Ausdehnungscoefficienten verwandter Grundstoffe sollten aus derselben Ursache in einem gewissen „Abhängigkeitsverhältnisse zu dem Atomgewichte“ stehen. In der Gruppe As, Sb, Bi sind beide Grössen nahezu direct proportional.

In der Gruppe S, Se, Te, in jener Gruppe, welche für den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung naturgemäss die wichtigste ist, zeigt sich thatsächlich eine Beziehung der Ausdehnung zur atomistischen Schwere, welche der oben gemachten Annahme entspricht. „Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Ausdehnung ab.“

Fizeau's Beobachtungen ergaben:

Te $\alpha = 0,000\,016\,75$ Atomgew. = 125 ,

Se = 0,000 036 80 = 79,5,

Se = 0,000 064 13 = 32 .

Das überreiche Beobachtungsmaterial, welches wir Fizeau verdanken, erlaubt aber noch fernere Daten zum Vergleiche heranzuziehen. Unter seinen Angaben finden wir

auch solche, welche direct das von mir am Schwefel erkannte Gesetz bestätigen. Sie sind im Nachfolgenden angeführt.

Antimon besitzt das Axenverhältniss:

$$a:a:a:c = 1:1:1:1,3068.$$

Hierfür kann man setzen das Verhältniss $a':a':a':c'$, worin:

$$a' = 0,000\,008\,82, \quad c' = \frac{1}{3} \times 0,000\,017\,288$$

ist. Fizeau beobachtete die thermischen Werthe:

$$\alpha_a = 0,000\,008\,82, \quad \alpha_c = 0,000\,016\,92.$$

Die Werthe α_c und c' stehen in dem einfachen multiplen Verhältnisse 3:2, welches sich in 1:1 umstellen lässt, wenn man das bisherige Grundrhomboëder des Antimons mit dem Symbol $\frac{2}{3}R$ bezeichnet.

Wismuth hat das Parameterverhältniss:

$$a:a:a:c = 1:1:1:1,3035$$

$$= 0,000\,012\,08:0,000\,012\,08:0,000\,012\,08:0,000\,015\,74.$$

Nach Fizeau ist:

$$\alpha_a = 0,000\,012\,08, \quad \alpha_c = 0,000\,016\,21.$$

Wismuth zeigt also fast ebenso genau wie Schwefel, dass innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler die Ausdehnungscoëfficienten und die Krystallaxen der Grundstoffe commensurable Werthe besitzen.

Wien, 2. Januar 1886.

Nekrolog.

Am 22. Januar starb in München

Dr. Wilhelm von Beetz.

o. ö. Professor an der k. Technischen Hochschule in München.

Die Früchte seiner wissenschaftlichen Forschungen von Anfang bis zum Ende seines Schaffens sind in unseren Annalen niedergelegt.